SÉRIE E
N° D'ORDRE 220
N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A.O. 12442

THÈSE

présentée

A L'U.E.R. A DOMINANTE RECHERCHE
DE SCIENCES EXACTES ET NATURELLES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques QUINT
DOCTEUR 3ème CYCLE (CHIMIE STRUCTURALE)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE DES MELANGES D'ELECTROLYTES

Soutenue le 16 Avril 1976 devant la Commission d'Examen

M. J.E. DUBOIS	Président
M. J. BARTHEL	Examinateurs
M. A. VIALLARD	
M. R. VESSIERE	
M. J.C. JUSTICE	
M. J.P. MOREL	

SÉRIE E
N° D'ORDRE 220
N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A.O. 12442

THÈSE

présentée

A L'U.E.R. A DOMINANTE RECHERCHE
DE SCIENCES EXACTES ET NATURELLES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques QUINT
DOCTEUR 3ème CYCLE (CHIMIE STRUCTURALE)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE DES MELANGES D'ELECTROLYTES

Soutenue le 16 Avril 1976 devant la Commission d'Examen

M. J.E. DUBOIS	Président
M. J. BARTHEL	Examinateurs
M. A. VIALLARD	
M. R. VESSIERE	
M. J.C. JUSTICE	
M. J.P. MOREL	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE CLERMONT

.....

U.E.R. des SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE :

DIRECTEUR (Recherche) : M. GUILLAUME Marcel

.....

PROFESSEURS

M.	RAMBAUD René	Chimie Organique
M.	ROQUES Maurice	Géologie
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale
M.	RAOULT Gaston	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie Organique
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Melle	BERTHET Ginette	Physique Electronique
M.	LOISEAU Jean	Biologie et Physiologie Végétales
M.	COMBE René	Physique du Solide et Cristallographie
M.	de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme	AVAN Madeleine	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale
M.	VIALLARD André	Chimie Physique
M.	KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M.	GUILLAUME Marcel	Algèbre
M.	COMBE Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M.	VINCENT Pierre	Volcanologie
M.	VESSIERE Roger	Chimie Organique
M.	BAILLAUD Lucien	Biologie et Physiologie Végétales
M.	JOYON Louis	Biologie I.U.T. Clermont
M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	ISABELLE Didier	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	SOULAGE René	Géophysique
M.	LEMAIRE Jacques	Chimie Physique
M.	ACCARY André	Métallurgie - C.U.S.T.
M.	BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M.	MARTINET Pierre	Chimie Organique
M.	ACKERMANN Patrick	Electronique automatique C.U.S.T.
M.	COURDUROUX Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LEVY Philippe	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Melle	DUCHER Suzanne	Chimie Organique
M.	BATHIER Marcel	Physique du Solide et Cristallographie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie Minérale
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	ROCHE Jean	Physique I.U.T. Clermont

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548618_0007

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M.	THOMAS Jean	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M.	DRAGESCO Jean	Biologie Animale
M.	GRAIN Jean	Zoologie et Biologie Cellulaire
M.	PRORIOL Joseph	Physique I.U.T. Montluçon
M.	ROCHE Guy	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	TEMPIER Paul	Géologie
M.	DUFAURE Jena-Pierre	Cytophysiologie
M.	FANGUIN René	Physique I.U.T. Clermont
M.	LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée C.U.S.T.
M.	COUSSEINS Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	NIGOND Jacques	Agronomie I.U.T. Clermont
M.	VELLEY Georges	Phychophysiologie

MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M.	JEAN Claude	Physiologie comparée et endocrinologie
M.	MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M.	FONDEVILLE Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M.	BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M.	CADORET Robert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	BESSERRE Daniel	Spectroscopie C.U.S.T.
M.	LHOMME Jean	Chimie des Substances Naturelles C.U.S.T.
M.	IMBAUD Jean-Pierre	Physique Electronique
M.	MERCIER Michel	Physique I.U.T. Montluçon
M.	AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M.	GRAMAIN Jean-Claude	Chimie et Biochimie des Substances Naturelles
M.	DUCATEAU Charles	Mathématiques Appliquées I.U.T. Clermont
M.	DURAND Roger	Biochimie C.U.S.T.
M.	HADDAD Labib	Mathématiques Pures
M.	IRIGARAY Jean-Léon	Physique I.U.T. Clermont
M.	BREGLIANO Jean-Claude	Génétique
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique C.U.S.T.
M.	HUGON Lionel	Physique I.U.T. Montluçon
M.	KORNPROBST Jacques	Géologie
M.	LE THAN PHONG	Mathématiques Pures
M.	QUERROU Michel	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	SCHNEIDER Michel	Informatique C.U.S.T.
M.	YOUNES Antoine	Biochimie I.U.T. Clermont
M.	RODDIER Pierre	Mathématiques Pures C.U.S.T.
M.	CHEVALIER Raymond	Physique
M.	MOREL Jean-Pierre	Chimie Physique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M.	COFFI-NKETSIA Barben	Mathématiques Pures
M.	MAISONNEUVE Georges	Informatique C.U.S.T.

"Ce n'est pas parce que nous ne
"savons pas imaginer un modèle que la Nature
"ne sait pas le faire non plus. Ce raisonnement
"dénierait à la Nature la possibilité d'être
"plus intelligente que nous. Il nous dénierait
"également la possibilité de devenir demain
"plus intelligent que nous ne le sommes
"aujourd'hui".

D.W. SCIAMA
"Modern cosmology", Cambridge University Press

A la mémoire de mon Père,

A ma Femme,

A mon Fils,

à mon Maître,

Monsieur le Professeur VIALLARD,

Ce travail a été effectué au laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimique, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur A. VIALLARD.

Qu'il me soit permis ici de le remercier d'avoir su me transmettre son goût pour la recherche fondamentale. Son exemple a été pour moi un modèle de pensée et de travail. Tout en me prodiguant ses conseils et encouragements, il a toujours laissé libre cours à mon initiative personnelle. Par delà les formulations mathématiques abondamment développées dans ce travail, il a toujours jalousement veillé à ce que je garde contact avec les réalités physiques et expérimentales. L'apport de ses nombreuses connaissances dans les domaines les plus variés a été pour moi une source continuelle d'enrichissement. Malgré de nombreuses charges d'enseignement et d'administration, il m'a toujours patiemment prodigué conseils et encouragements. Qu'il soit assuré de rester pour moi un exemple de pensée rationnelle et de rigueur scientifique.

Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS, malgré ses nombreuses tâches et ses lourdes responsabilités, nous a fait l'honneur de bien vouloir présider le jury. Il nous apporte ainsi la caution de sa haute autorité scientifique. Je l'en remercie très respectueusement.

Je remercie également Monsieur le Professeur J. BARTHEL, Doyen de la Faculté de Chimie et de Pharmacie de Regensburg, qui a accepté lui aussi de bien vouloir consacrer un peu de son temps au jugement de ce travail.

Monsieur le Professeur R. VESSIERE qui fût un des premiers à m'enseigner la chimie à l'Université et qui a su m'intéresser à cette discipline, m'a fait le plaisir d'accepter de participer au jury. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

C'est au spécialiste français de la conductométrie que je me suis adressé en la personne de Monsieur J.C. JUSTICE, Maître de Recherche au C.N.R.S.. Il a eu la gentillesse de répondre à mon invitation, de me faire part de ses conseils et de son expérience avant la rédaction définitive du mémoire. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je remercie aussi Monsieur J.P. MOREL, Maître de Conférences, d'avoir accepté de faire partie du jury. Durant ce travail et au cours de nombreuses et fructueuses discussions, il m'a été donné d'apprécier l'étendue de son savoir dans le domaine de la physico-chimie des solutions. Aussi, au delà de ces premiers contacts, je souhaite qu'une collaboration scientifique fructueuse se développe entre nos deux équipes.

L'aide et les conseils des techniciens et programmeurs du Centre de Calcul nous ont été d'un grand secours, qu'ils veuillent bien accepter ici tous nos remerciements.

Je ne voudrais pas oublier dans mes remerciements :

- Mademoiselle GERARD qui, en acceptant de se charger de l'ingrat travail de frappe, nous a donné la preuve et de sa gentillesse et de sa compétence, en réalisant avec brio, dans les meilleurs temps et toujours avec le sourire un très beau travail.

- Les membres du Groupe de Chimie Physique avec qui nous avons été fréquemment en contact, plus particulièrement nos camarades du laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimique pour l'atmosphère sympathique qu'ils ont su créer autour d'eux.

S O M M A I R E

pages

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL 5

a - Pont de mesures de résistances 5
1) - Description 5
2) - Etalonnage du pont 11

b - Ensemble de régulation thermique 11

c - Produits 13

d - Cellules de conductivité 14
1) - Description 14
2) - Etalonnage 14

DEUXIÈME PARTIE

I - DÉFINITIONS - RAPPELS 16

II - ÉQUATION DE CONTINUITÉ 23

III - LES CONDITIONS AUX LIMITES 32

IV - RECHERCHE DES ÉQUATIONS DONNANT L'EXPRESSION DES PERTURBATIONS DU POTENTIEL ET DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION POUR UNE APPROXIMATION D'ORDRE t 35

V - MÉTHODE MATHÉMATIQUE GÉNÉRALE DE RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE DONNANT LA PERTURBATION DU POTENTIEL 46

A - SOLUTION GENERALE DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE 46

B - CALCUL DES CONSTANTES D'INTEGRATION 52

C - PERTURBATION DU CHAMP 56

VI - CALCUL DE LA PERTURBATION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION 58

VII - PERTURBATIONS DANS LE CAS DE LA PREMIÈRE APPROXIMATION 62

pages

VIII - PERTURBATIONS DANS LE CAS DE LA DEUXIÈME APPROXIMATION 64
A - CHAMP DE VITESSE 64
B - PERTURBATION DU CHAMP 69

IX - CALCUL DE LA CONTRIBUTION ÉLECTROPHORÉTIQUE 73

X - CALCUL DE L'EFFET CINÉTIQUE 80

XI - ÉQUATION DE CONDUCTIVITÉ 84
A - EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA CONDUCTIVITE EQUIVALENTE D'UN ION j DANS LA SOLUTION 87
B - EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA CONDUCTIVITE POUR UN ELECTROLYTE PUR, A DEUX IONS, ASYMETRIQUE 99
1) - Conductivité équivalente ionique 99
2) - Conductivité équivalente de l'électrolyte 101
C - EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA CONDUCTIVITE POUR UN ELECTROLYTE PUR SYMETRIQUE 103
1) - Conductivité équivalente ionique 103
2) - Conductivité équivalente de l'électrolyte symétrique 105

TROISIÈME PARTIE

EXPLOITATION DES RÉSULTATS THÉORIQUES 107

I - CAS DE L'ÉLECTROLYTE 1-1 PUR 107
A - COMPARAISON DES DIFFERENTES EXPRESSIONS ANALYTIQUES DE LA CONDUCTIVITE 107
B - METHODES MATHEMATIQUES DE TRAITEMENT DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 111
C - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC QUELQUES ELECTROLYTES 1-1 114

II - CAS DES MÉLANGES D'ÉLECTROLYTES
A - DEFINITION DE LA DISTANCE MINIMALE D'APPROCHE DANS UN MELANGE 116
a - Définition d'une valeur moyenne a dans une première approximation 116
b - Définition d'une valeur moyenne a dans une seconde approximation 118
B - RESULTATS 120

CONCLUSION 124

ANNEXES

SIGNES ET SYMBOLES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

La première équation donnant la conductivité des solutions d'électrolytes purs non associés a été établie en 1923 par DEBYE et HÜCKEL [1]. Le modèle envisagé par ces auteurs était celui d'un ion central dans un continuum ayant les propriétés du solvant et entouré d'ions de charges opposées. Ces auteurs ont été les premiers à introduire la notion d'atmosphère ionique. Quelques années plus tard, L. ONSAGER [2,3,4], utilisant également un modèle d'ions ponctuels dans un milieu continu, a établi une relation connue sous le nom de loi limite de conductibilité. Cette loi limite n'est valable que pour des solutions très peu concentrées, donc dans un domaine de concentration très peu étendu, d'où son nom de loi limite. Cette théorie n'est applicable qu'à de faibles concentrations, il a donc été nécessaire de la reprendre, sur la base du même modèle et de l'étendre à des concentrations plus élevées. Ce travail a été effectué par FUOSS et ONSAGER [5 à 11]. Tous ces calculs théoriques étaient réservés à des électrolytes non associés.
La notion d'association a été introduite pour la première fois par BJERRUM [12] qui introduisit une nouvelle fonction de distribution. Cette notion d'association a été reprise ensuite par d'autres auteurs : FUOSS-SHEDLOVSKY [16], FUOSS-KRAUS [13,14,15], FUOSS [17,18], JUSTICE [19,20,21], PRUE [22]. Le calcul théorique de la constante d'association ayant été abordé par DENISON-RAMSEY [23], GILKERSON [24].

Les expressions analytiques établies par ces différents auteurs pour la conductibilité équivalente ont été développés sous la forme suivante :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - Sc^{1/2} + E'c \operatorname{Ln} c + J_1 c + J_2 c^{3/2}$$

c est la concentration de l'électrolyte en solution.
S est le coefficient de la loi limite établie par ONSAGER.
Si ce coefficient reste le même quels que soient les auteurs, par contre l'expression analytique des autres coefficients varie d'un auteur à un autre ([25,26,27]).

Ce problème de la conductivité électrique des solutions d'électrolytes a aussi été abordé, mais de façon tout à fait différente, par FRIEDMANN([28,29,30,31]) qui emploie la théorie des Clusters et les équations de KUBO ([91]). L'expression analytique ainsi établie est plus complexe que les expressions précédemment citées.

Ce problème de la conductivité à des concentrations plus élevées a aussi été étudié par KRAEFT, ULBRICHT, KELBG, EBELING, KREMP ([32 à 43]) qui donnent des expressions analytiques d'une forme différente de celle de FUOSS.

Une relation analogue à celle de FUOSS a été établie, d'une part par PITTS([44,45,46]) et, d'autre part, par FERNANDEZ-PRINI([47,48]), mais ces auteurs obtiennent des expressions analytiques des coefficients assez différentes.

Ces expressions analytiques de l'équation de conductivité reproduisent les valeurs trouvées expérimentalement avec une très bonne précision (de l'ordre de 10^{-4}), mais les valeurs que l'on en tire pour les paramètres a, K_A, Λ° sont naturellement différentes, suivant que l'on emploie l'une ou l'autre de ces expressions théoriques. Il semble alors difficile de confronter les valeurs théoriques des constantes d'association aux valeurs obtenues à partir des mesures de conductibilité, puisque celles-ci et celles-là changent d'un auteur à un autre.

Enfin, certaines améliorations théoriques ont été apportées à ces expressions ([49,50]), mais le domaine d'application ne dépasse pas toujours la concentration de 0,1 M et cela moyennant la connaissance des trois paramètres a, K_A, Λ°.

L'examen de tous ces résultats est indicatif des difficultés que l'on peut rencontrer pour obtenir l'équation de conductivité pour un électrolyte pur. On doit donc s'attendre à de plus grandes difficultés encore pour un mélange d'électrolytes.

Dans la littérature, on trouve très peu de résultats sur la conductivité des mélanges d'électrolytes ([51,60]). Il semble que la complexité du phénomène ait peu incité à ce genre de calculs et de mesures. Les rares mesures effectuées sont assez anciennes, puisque les plus récentes datent d'une quinzaine d'années. Il faut noter que la plupart des mesures qui ont été effectuées, l'ont été dans un domaine de concentration où les lois classiques pour l'électrolyte pur ne sont plus valables.

Sur le plan théorique, les premières expressions donnant la conductivité pour les mélanges d'électrolytes sont apparues en 1936 et sont dues à KANEKO ([61,62]). Ces expressions restent encore plus ou moins empiriques et concernent simplement la loi limite. En 1937, KANEKO apporte quelques modifications aux expressions précédemment établies ([63]). Le tout premier calcul, un peu plus poussé, de la conductivité des mélanges d'électrolytes est dû à ONSAGER-FUOSS ([64]). Ces auteurs ont repris le modèle d'ions ponctuels et traitent le solvant comme un milieu continu.

Ils ont mis au point un système matriciel de résolution des équations différentielles. Ils ont obtenu une relation analogue à la loi limite d'ONSAGER pour l'électrolyte pur, mais d'un emploi un peu complexe pour le mélange. Des essais de vérification ont été faits par KRIEGER-KILPATRICK ([65]) d'une part, et par NAGAURA ([66,67]) d'autre part. La vérification de la loi théorique à faibles concentrations n'est pas des meilleures.

En 1956, L. ONSAGER a repris le calcul de la conductivité des mélanges d'électrolytes, toujours sur le même modèle précédemment cité. Il a établi une loi limite ([68]) analogue à celle établie pour l'électrolyte pur et qui est d'une forme analytique plus facilement accessible que celle établie conjointement avec FUOSS ([64]).

FRIEDMANN ([69]), utilisant la théorie des Clusters, a pu retrouver, pour les mélanges d'électrolytes, une relation analogue à celle d'ONSAGER ([68]), mais il s'agit là encore d'une loi limite valable dans un domaine de concentration très faible. Il faut attendre 1969 pour voir apparaître un modèle analogue à celui de FUOSS-ONSAGER ([5,11]) où la distance minimale d'approche apparaît pour les mélanges d'électrolytes. Ce travail a été réalisé par CHEN ([70]) qui a calculé, en plus du coefficient du terme en $c^{1/2}$, le coefficient du terme en c ln c.

A notre connaissance, il n'existe pas actuellement d'expression théorique analytique des coefficients J_1 et J_2 pour les mélanges d'électrolytes.

Le but de notre travail a donc été d'établir les relations permettant le calcul des coefficients E et J_1 et si possible J_2 pour pouvoir prévoir la conductivité des mélanges jusqu'à une concentration de 0,1 M, de façon analogue à ce qui existe pour l'électrolyte pur symétrique monovalent. Le cas de l'électrolyte non symétrique, non complètement traité à ce jour, apparaîtra alors comme un simple cas particulier, ce qui paraît intéressant à priori. Celui de l'électrolyte pur symétrique monovalent apparaîtra lui aussi comme cas particulier, les résultats obtenus au cours d'un traitement plus systématique et rigoureux du modèle de FUOSS pourra alors être confronté aux divers résultats théoriques énumérés ci-dessus.

PREMIERE PARTIE

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

- a - Pont de mesure de résistances

Les mesures ont été effectuées sur deux ponts différents :

- un pont de JONES

- un pont monté par nos soins, au laboratoire, à partir de divers éléments et de qualité équivalente à celle d'un pont de JONES.

1) - Description

Les mesures de constante de cellule ont été effectuées sur un pont du type JONES ([71]), fabriqué par Leeds and Northrup. A ce pont est associé un thermostat fabriqué par la même maison. La température est contrôlée grâce à une sonde de platine dont la résistance est mesurée à l'aide d'un pont de MUELLER.
La description de ces différents appareils a déjà été faite dans la littérature ([72,74]) et de façon suffisamment complète pour que nous puissions nous dispenser de la reprendre ici.

Pour le montage du pont de mesures de résistances en courant alternatif, nous disposions des éléments suivants :

- un générateur BF type 1309 A, fabriqué par General Radio, dont les principales caractéristiques sont les suivantes :
fréquence : 10 Hz à 100 KHz en quatre gammes ;
stabilité : 0,01 % à long terme, 0,002 % à court terme ;
tension de sortie : réglable de 0 à 5 V.

- une tête de pont constituée par une boîte blindée de Bampbell-Schakelton du type 1553, fabriquée par Leeds and Northrup et ayant pour caractéristiques :
Les deux résistances de tête de pont sont deux résistances de 1000 Ω bobinées de manière à très peu varier en fonction de la fréquence et équilibrées à ± 0,01 % près en résistance, et à ± 0,2 pF près en capacité résiduelle. Cette boîte comporte,

d'autre part, un transformateur d'entrée incorporé. On peut lui appliquer des fréquences allant de 20 à 50000 Hz. La figure n° 1 représente le schéma de cette boîte blindée. L'examen de cette figure nous permet de constater qu'avec cette tête de pont, nous pouvons réaliser deux types de montages : l'un avec un point du pont mis au potentiel de la terre, l'autre avec l'emploi du dispositif de la terre de WAGNER.

- une boîte de résistance variable de 0 à 11 MΩ par pas de 0,1 Ω en huit décades du type 4756-S fabriquée par Leeds and Northrup. Cette boîte comporte un blindage extérieur.
Ses principales caractéristiques sont :
Résistance résiduelle inférieure à 0,003 Ω par décade
Stabilité : ± 0,05 % ± 0,005 Ω
Stabilité des contacts : ± 0,0005 Ω par décade en usage normal.

- un transformateur écran type TE 1 fabriqué par A.O.I.P.

- une boîte de capacités type CD4R fabriquée par A.O.I.P., variant de 200 à 1200 pF à l'aide d'un condensateur à air et de 0 à 10000 nF en 3 décades.

- un amplificateur sélectif détecteur de zéro type 1232 A, fabriqué par General Radio, ayant pour caractéristiques :
20 Hz - 20 KHz en trois gammes continues ;
2 fréquences fixes : 50 KHz et 100 KHz ;
sensibilité : mieux que 0,1 µV sur toute la gamme de fréquence ;
impédence d'entrée : 50 KΩ pour le gain maximum
1 MΩ pour le gain minimum
gain en tension : 120 db sur les gammes réglables en continu
106 db à 50 KHz
100 db à 100 KHz

D'autre part, ce détecteur de zéro comporte une sortie pouvant délivrer une tension de 2 volt et susceptible de servir à une matérialisation du signal de sortie sur l'écran d'un oscilloscope, en formant une courbe de Lissajoux à l'aide du signal appliqué à l'entrée du pont.

Figure n° 1

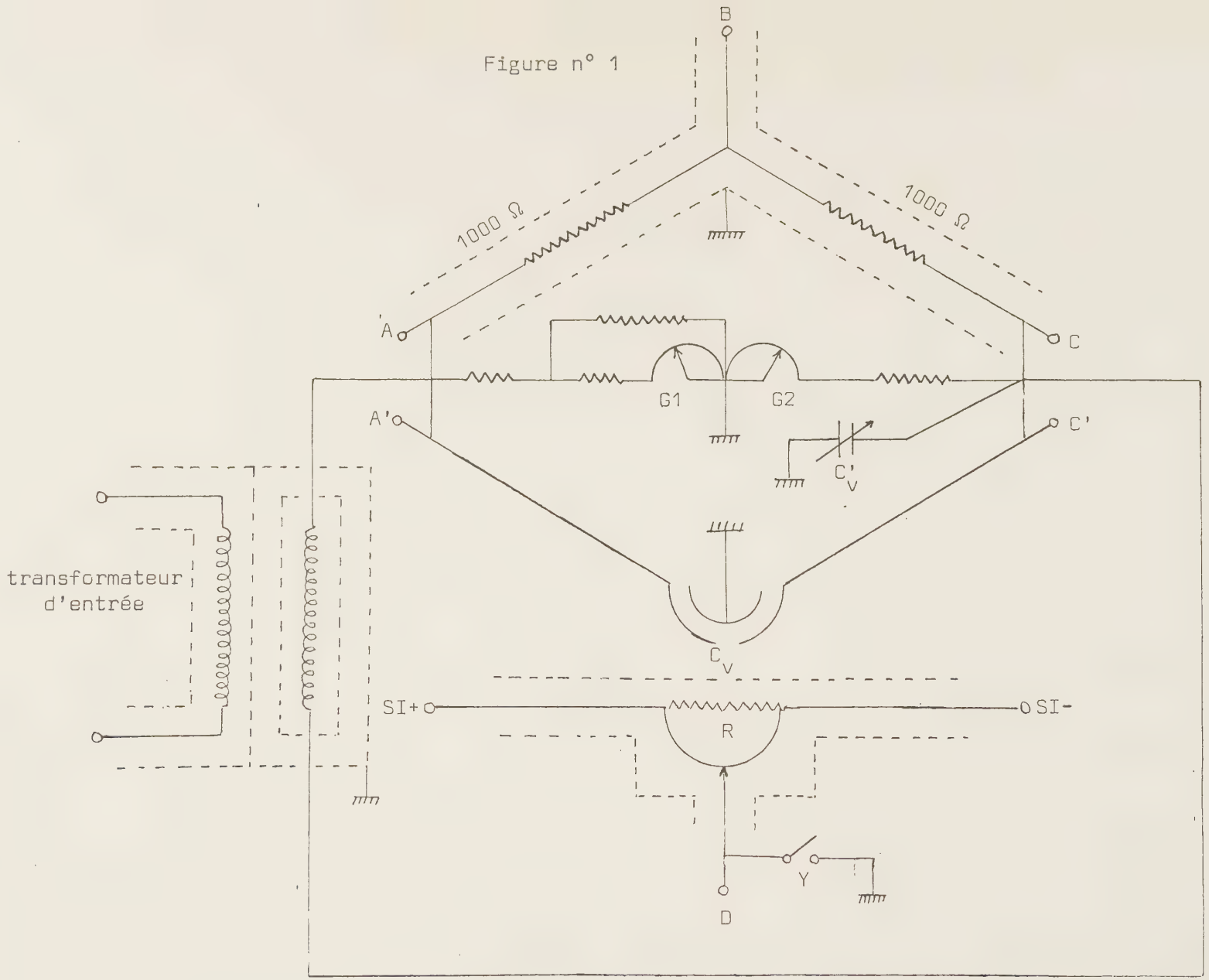
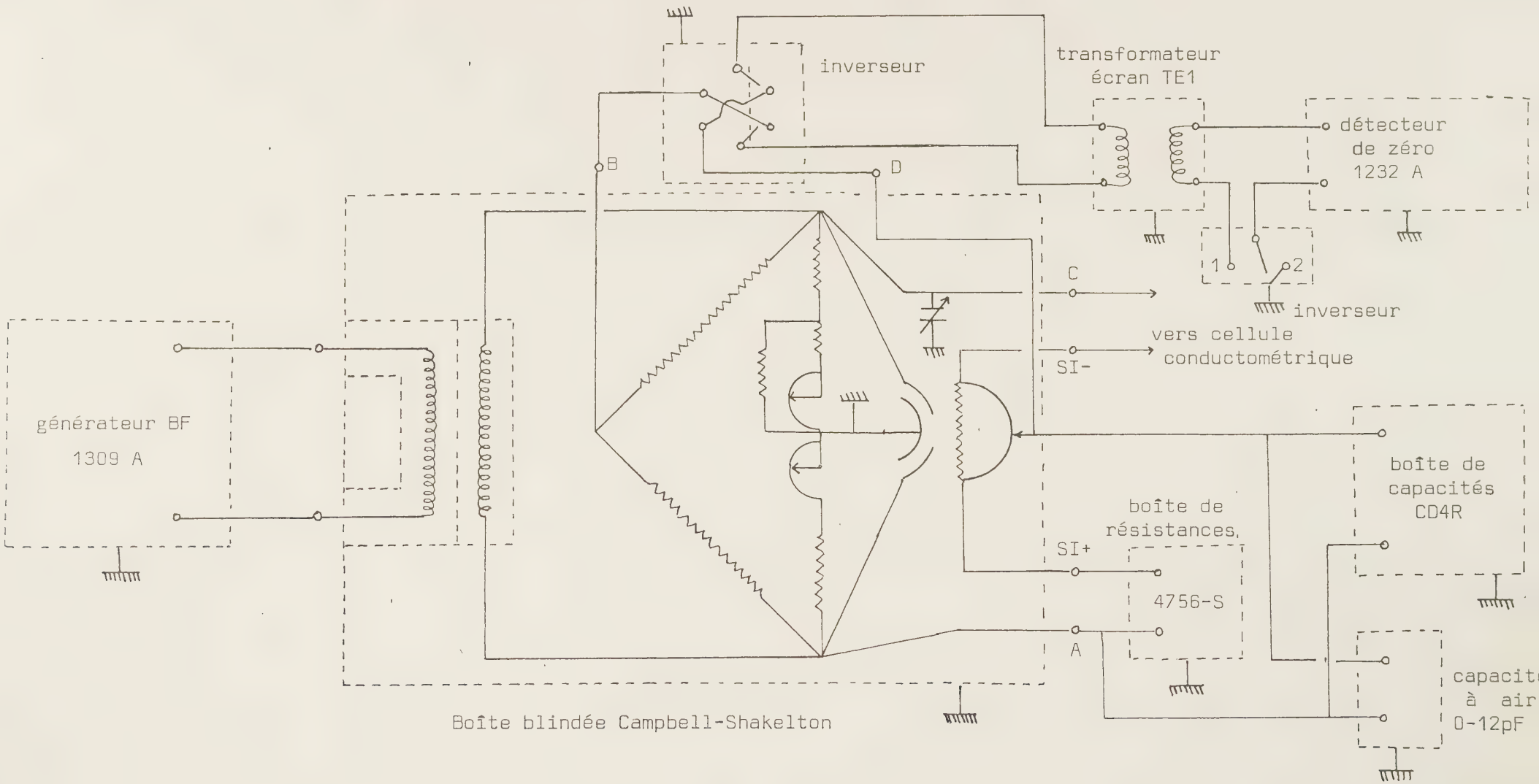

B
1000 Ω
1000 Ω
A
C
G1
G2
A'
C'
C'v
transformateur
d'entrée
Cv
SI+
SI-
R
Y
D

Figure n° 2


inverseur
transformateur
écran TE1
détecteur
de zéro
1232 A
B
D
1
2
inverseur
C
vers cellule
conductométrique
SI-
générateur BF
1309 A
boîte de
capacités
CD4R
boîte de
résistances
SI+
4756-S
A
capacit
à air
0-12pF
Boîte blindée Campbell-Shakelton

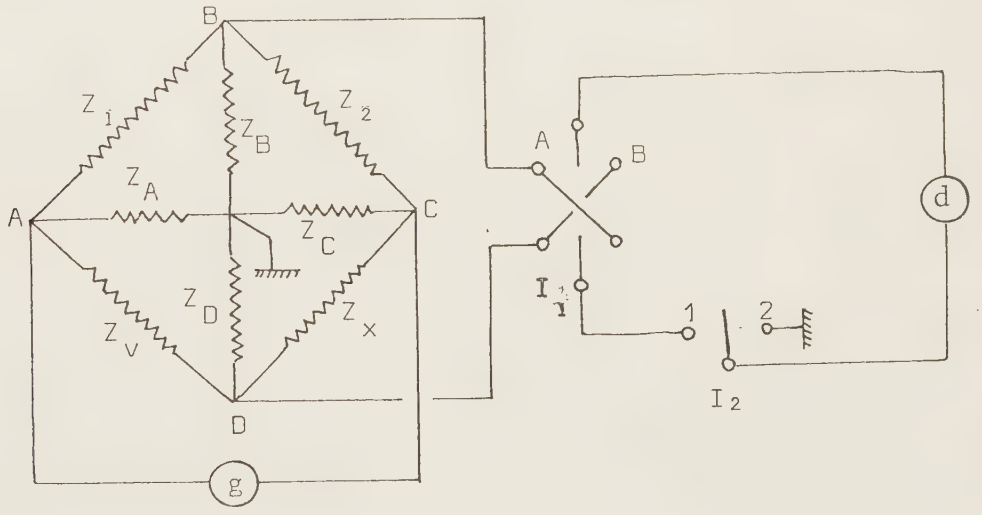
Nous avons donc réalisé le montage schématisé sur la figure n° 2. Nous noterons que, en plus de la capacité variable existante, nous avons ajouté une capacité variable à air 0-12 pF permettant un équilibrage très fin en capacité, car, étant donné la sensibilité du détecteur de zéro, le réglage à l'aide de la capacité existante s'est avéré trop grossier.

L'examen de la figure n° 2 nous montre que nous pouvons utiliser le pont de deux manières différentes :

• montage avec terre de Wagner : interrupteur Y ouvert et inverseur dans la position 1 (position mesure), ou dans la position 2 (position terre de Wagner).

• montage avec un point du pont à la terre : interrupteur Y fermé, inverseur dans la position 1.

Au point de vue fonctionnement, le pont peut être schématisé de la manière suivante :



où :

g est le générateur BF ;

d est le détecteur de zéro ;

Z_1 et Z_2 sont les impédances de tête de pont ;

Z_x est l'impédance à mesurer ;

Z_v est l'impédance variable ;

Z_A et Z_C sont les impédances résultant de la combinaison des impédances du dispositif de terre de Wagner et des capacités parasites entre A et C et la terre.

Z_B et Z_C sont les impédances dues aux capacités parasites existant entre B et D et la terre.

L'inverseur I étant dans la position 2 et l'inverseur I étant dans une position quelconque A ou B, on montre que l'équilibre du pont se traduit par la relation :

$$(Z_V Z_2 - Z_1 Z_X) = \frac{Z_B Z_X Z_V (Z_1 Z_C - Z_2 Z_A) + Z_1 Z_2 Z_D (Z_A Z_X - Z_C Z_V)}{Z_A Z_B (Z_C + Z_D) + Z_C Z_D (Z_A + Z_B)} \qquad (1)$$

les impédances employées dans cette relation étant en notation complexe.

D'après cette relation, nous voyons que l'équilibre d'un pont dans lequel il n'y a pas de dispositif de terre de Wagner fait apparaître une relation beaucoup moins simple que celle habituellement employée ($Z_2 Z_V = Z_1 Z_X$). Ceci est dû au fait que, généralement, on ne fait pas apparaître dans le schéma équivalent du pont des capacités parasites entre les différents points du pont et la terre.

Dans les lignes qui suivent, nous allons établir que l'emploi de la terre de Wagner permet d'obtenir une relation d'équilibre beaucoup plus simple que celle donnée par la relation (1). L'équilibre précédent était obtenu en faisant varier l'impédance Z_V.

Si maintenant l'inverseur I_2 est dans la position 2 et l'inverseur I_1 dans la position A, en faisant varier les impédances Z_A et Z_C, nous pouvons équilibrer le nouveau pont ainsi formé et l'on obtient la condition d'équilibre :

$$(Z_1 Z_C - Z_2 Z_A) = \frac{Z_A Z_C (Z_2 Z_V - Z_1 Z_X)}{Z_V Z_D + Z_X Z_D + Z_X Z_V} \qquad (2)$$

Si maintenant on met l'inverseur I dans la position B, l'inverseur I restant dans la position 2 et si l'on équilibre le pont en faisant varier les impédances Z_A et Z_C, on obtient alors la relation d'équilibre :

$$(Z_x Z_A - Z_v Z_C) = \frac{Z_A Z_C \ (Z_2 Z_v - Z_1 Z_x)}{Z_2 Z_B + Z_1 Z_B + Z_1 Z_2} \qquad (3)$$

Si l'on retouche les trois équilibres du pont jusqu'à ce que ces trois équilibres soient réalisés simultanément, les relations (1), (2) et (3) seront alors vérifiées simultanément.

Nous pouvons alors établir qu'il n'existe qu'une seule solution physique à ce système de trois équations, cette solution s'écrivant :

$$Z_1 Z_x = Z_2 Z_v$$

Nous voyons donc que la relation habituellement employée est rigoureuse quand on emploie un dispositif de terre de Wagner dans un pont de Wheastone utilisé en courant alternatif.

Les impédances complexes des quatre branches du pont peuvent s'écrire sous la forme :

$$Z_1 = \frac{R_1}{1+jR_1C_1\omega} \qquad Z_2 = \frac{R_2}{1+jR_2C_2\omega}$$

$$Z_x = \frac{R_x}{1+jR_xC_x\omega} \qquad Z_v = \frac{R_v}{1+jR_vC_v\omega}$$

la grandeur que nous voulons mesurer étant la résistance R_x. Nous aurons donc la relation suivante :

$$\frac{R_1 R_x}{(1+jR_1C_1\omega)(1+jR_xC_x\omega)} = \frac{R_2 R_v}{(1+jR_2C_2\omega)(1+jR_vC_v\omega)}$$

En développant, puis en égalant parties réelles d'une part, parties purement imaginaires d'autre part, nous obtenons les relations :

$$R_1 R_X (1 - R_2 R_V C_2 C_V \omega^2) = R_2 R_V (1 - R_1 R_X C_1 C_X \omega^2)$$

$$R_1 R_X (R_2 C_2 + R_V C_V) = R_2 R_V (R_1 C_1 + R_X C_X)$$

Nous en déduisons :

$$R_X = R_V \frac{R_2}{R_1} \frac{1 + R_1^2 C_1^2 \omega^2}{1 + R_V C_V (R_1 C_1 - R_2 C_2)\omega^2 + R_1 R_2 C_1 C_2 \omega^2}$$

Nous voyons donc que, malgré l'emploi du dispositif de terre de Wagner, en l'absence de précautions particulières, la résistance mesurée apparente dépendra donc de la fréquence. Il faut donc éliminer, ou tout au moins minimiser, l'influence de la fréquence sur la mesure de la résistance. Pour cela, on doit employer une tête de pont qui soit équilibrée en résistance et en capacité parallèle résiduelle. Cet équilibrage ne pouvant jamais être parfait, nous poserons :

$$R_1 = R_0 \qquad R_2 = R_0 + \Delta R$$

$$C_1 = C_0 \qquad C_2 = C_0 + \Delta C$$

Nous aurons alors :

$$R_X = R_V \frac{R_2}{R_1} \frac{1 + R_0^2 C_0^2 \omega^2}{1 + R_0^2 C_0^2 \omega^2 + R_0 C_0 (R_0 C_0 - R_V C_V)\left(\frac{\Delta C}{C_0} + \frac{\Delta R}{R_0} + \frac{\Delta C}{C_0} \frac{\Delta R}{R_0} \right)\omega^2}$$

Pour une tête de pont de qualité, c'est-à-dire bien équilibrée, $\Delta C/C_0$ et $\Delta R/R_0$ sont des grandeurs assez faibles, donc le troisième terme du dénominateur est négligeable par rapport aux deux premiers, nous aurons alors pour des fréquences pas trop élevées :

$$R_X \# R_V \frac{R_2}{R_1}$$

avec une très bonne approximation.

Nous obtenons alors un résultat qui est tout à fait analogue à celui que nous aurions obtenu si nous avions travaillé avec un pont de wheatstone en courant continu.

2) - Etalonnage du pont

Nous avons fait l'étalonnage de la boîte de résistances variables et de la tête de pont à l'aide d'un pont de Jones fonctionnant en courant continu et dont l'étalonnage avait été préalablement vérifié. La résistance résiduelle de la boîte de résistances a été déterminée par la même méthode. Nous avons d'autre part mesuré la résistance des fils de connexion à l'aide d'un pont de Mueller. Cet étalonnage fait, nous avons vérifié le fonctionnement du pont, et donc son étalonnage, en déterminant la valeur de résistances étalons, dont les valeurs ont été elles-mêmes déterminées à l'aide du pont de Jones, et ce en courant continu et en courant alternatif. La précision des mesures était alors bien meilleure que 10^{-4}.

En conclusion, il apparaît que le montage ainsi réalisé pour mesurer des résistances en courant alternatif, nous permet de les obtenir avec une précision relative certainement meilleure que 10^{-4}.

- b - Ensemble de régulation thermique

La conductivité électrique d'une solution d'électrolyte dépendant de la température, nous avons donc là un paramètre qui doit être contrôlé assez soigneusement.

Pour une solution de KCl 0,02 M à 25°C dans l'eau, nous avons les données suivantes ([75]) :

$$\Lambda = 138{,}5\ \Omega^{-1}\ cm^2\ eq^{-1} \qquad \frac{1}{\Lambda}\frac{\partial \Lambda}{\partial T} = 0{,}0211\ K^{-1}$$

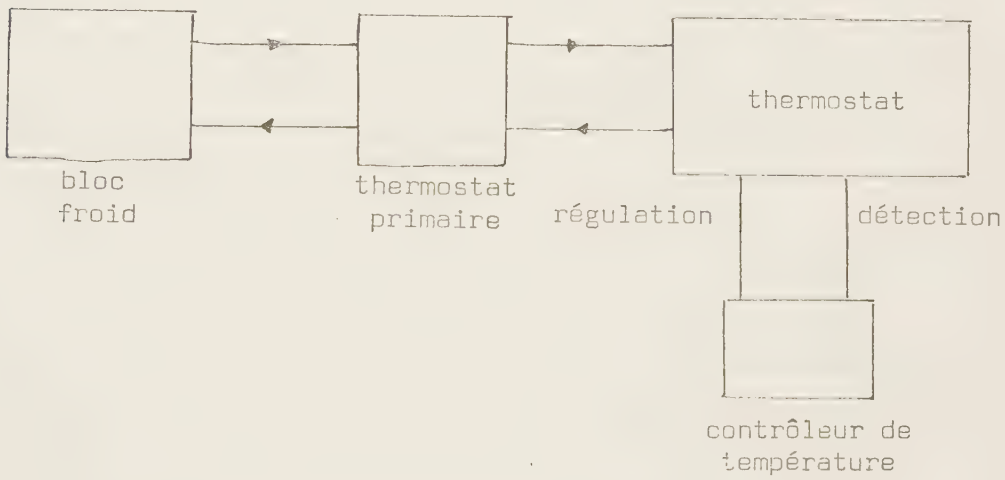
Pour de faibles variations de température, la relation précédente peut s'écrire d'une manière approchée :

$$\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} \# 0{,}0211\ \Delta T$$

Si l'on veut que l'influence de la température ne se traduise que par une erreur relative inférieure à un dix millième sur la conductivité équivalente, nous aurons donc :

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} < 10^{-4} \quad \rightarrow \quad \Delta T < 5.10^{-3}K$$

Nous voyons donc que nous devons avoir un bain thermostatique qui doit être régulé à mieux que $5.10^{-3}K$. Pour cela, nous avons réalisé un dispositif qui peut être schématisé de la manière suivante :



Le bloc froid est constitué par un ultra-cryomat type TK 20D, fabriqué par Lauda, qui sert de source de froid à un thermostat primaire.

Le thermostat primaire est constitué par un thermostat type U 10 pouvant être régulé à ± 0,02K, la capacité du bain de ce thermostat primaire est de 12 litres, la pompe de circulation extérieure a un débit de 6 litres par minute. Cette pompe fait circuler le fluide régulé dans un serpentin en cuivre, ce qui constitue la source de froid du thermostat lui-même.
Nous obtenons ainsi une source de froid régulée assez finement et ce à une température inférieure d'environ 3K à celle du thermostat.

La température est régulée dans le thermostat à l'aide d'un contrôleur Tronac PTC 40. Ce contrôleur détecte les variations de température, par rapport au point de régulation, à l'aide d'une sonde à thermistance et délivre un chauffage proportionnel à l'écart existant entre la température du bain et la température de consigne.

Les performances de cet appareil sont les suivantes :

- dérive inférieure à 2.10^{-4}K par heure
  inférieure à 3.10^{-4}K par semaine

- sensibilité 5.10^{-5}K qui permet, dans des conditions optimales, de pouvoir réguler le bain à 10^{-4}K près.

Le brassage du bain est assuré à l'aide de deux pompes type 2549 fabriquées par Brown et Sharpe ayant un débit assez élevé. Nous obtenons ainsi une homogénéité de la température dans le bain assez satisfaisante.

La température est d'autre part contrôlée dans le bain à l'aide d'une sonde à résistance de platine qui est mesurée à l'aide d'un pont de Mueller, nous pouvons ainsi déterminer la température absolue du bain à 10^{-3}K près.

- c - produits

Tous les produits employés sont des produits Merk pour analyse, sauf pour KCl, où nous avons la qualité Merk suprapur. Avant utilisation, tous les produits sont mis pendant plusieurs jours dans une étuve à vide, à une température de l'ordre de 400K, afin d'éliminer toute trace d'hydratation des sels.

Les pesées de ces sels sont effectuées sur une balance sensible au 1/10 de mg, les corrections de poussée de l'air étant effectuées. Toutes les solutions sont préparées par pesée. L'eau de conductivité que nous employons est obtenue après déminéralisation de l'eau ordinaire, suivie d'une distillation. L'eau est stockée sous une atmosphère d'hélium. La conductivité de l'eau ainsi préparée est comprise entre 1 et 2.10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1}.

- d - Cellules de conductivité

1) - Description

Les cellules employées sont des cellules du type Jones fabriquées par Leeds and Northrup. Ces cellules sont représentées sur les figures n° 3 et n° 4. Nous avons deux types de cellules :

• type A

C'est le type de cellule classique : électrode circulaire, réservoir de la cellule cylindrique. Nous avions à notre disposition une cellule n° 4944 type A, de constante de cellule approximative 1. Celle cellule est réservée aux solutions relativement résistantes.

• type B

Cette cellule est un peu différente de la précédente, car pour une taille d'électrode à peu près senblable, nous avons un capillaire entre ces électrodes. C'est une cellule destinée aux solutions moyennement et faiblement résistantes. Nous avions à notre disposition une cellule n° 4946 type B que nous avons légèrement platinée, l'autre cellule n'étant pas platinée, le platinage devant en principe supprimer les effets de polarisation ([76,77]).

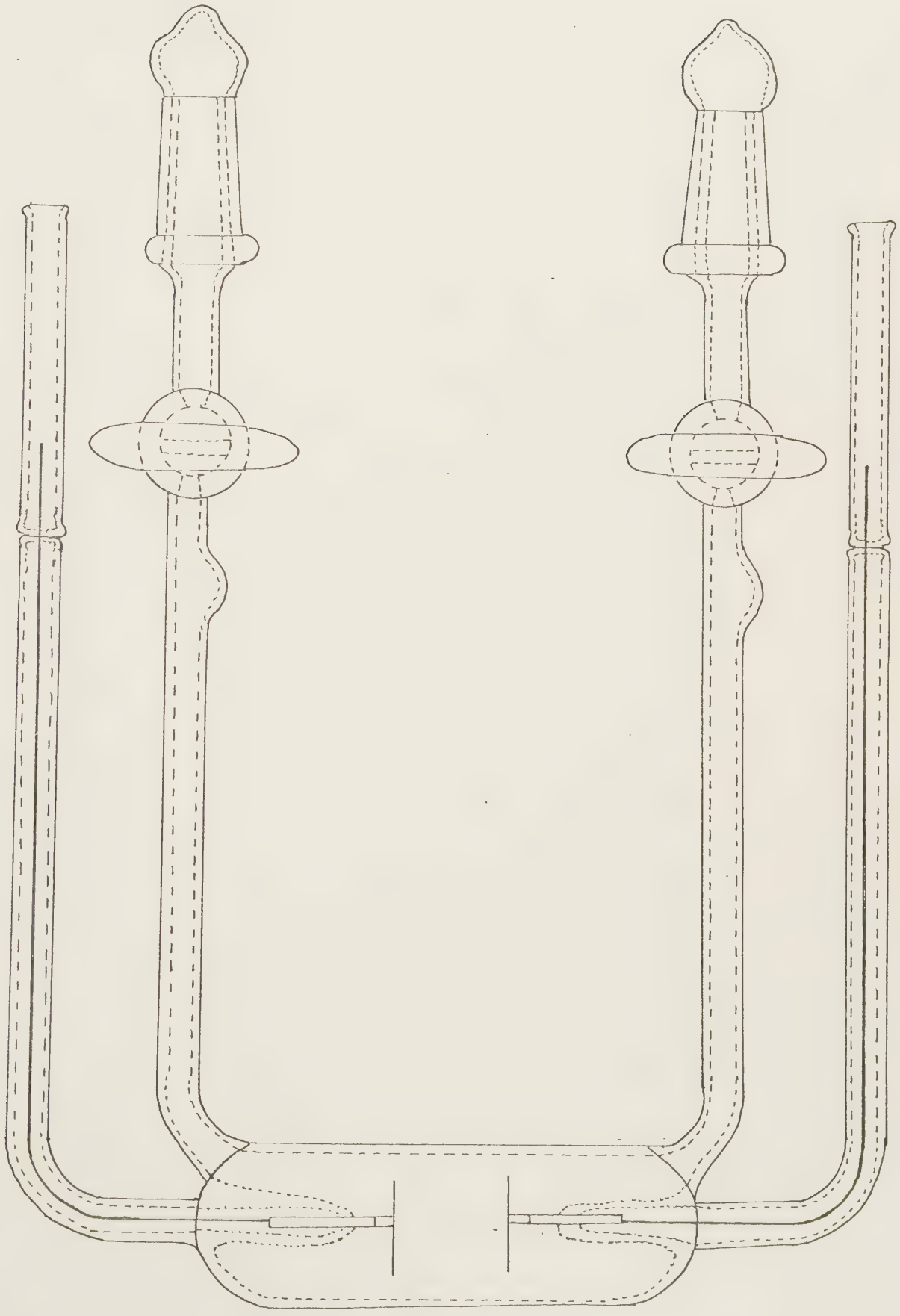
Ces cellules, du type Jones ([78]), sont assez intéressantes, car leur constante de cellule varie très peu en fonction de la résistance de l'électrolyte, ce qui n'est pas toujours le cas pour des cellules de conception ordinaire.

2) - Etalonnage

Ces étalonnages ont été faits à l'aide des solutions étalon de KCl ([79,82]).

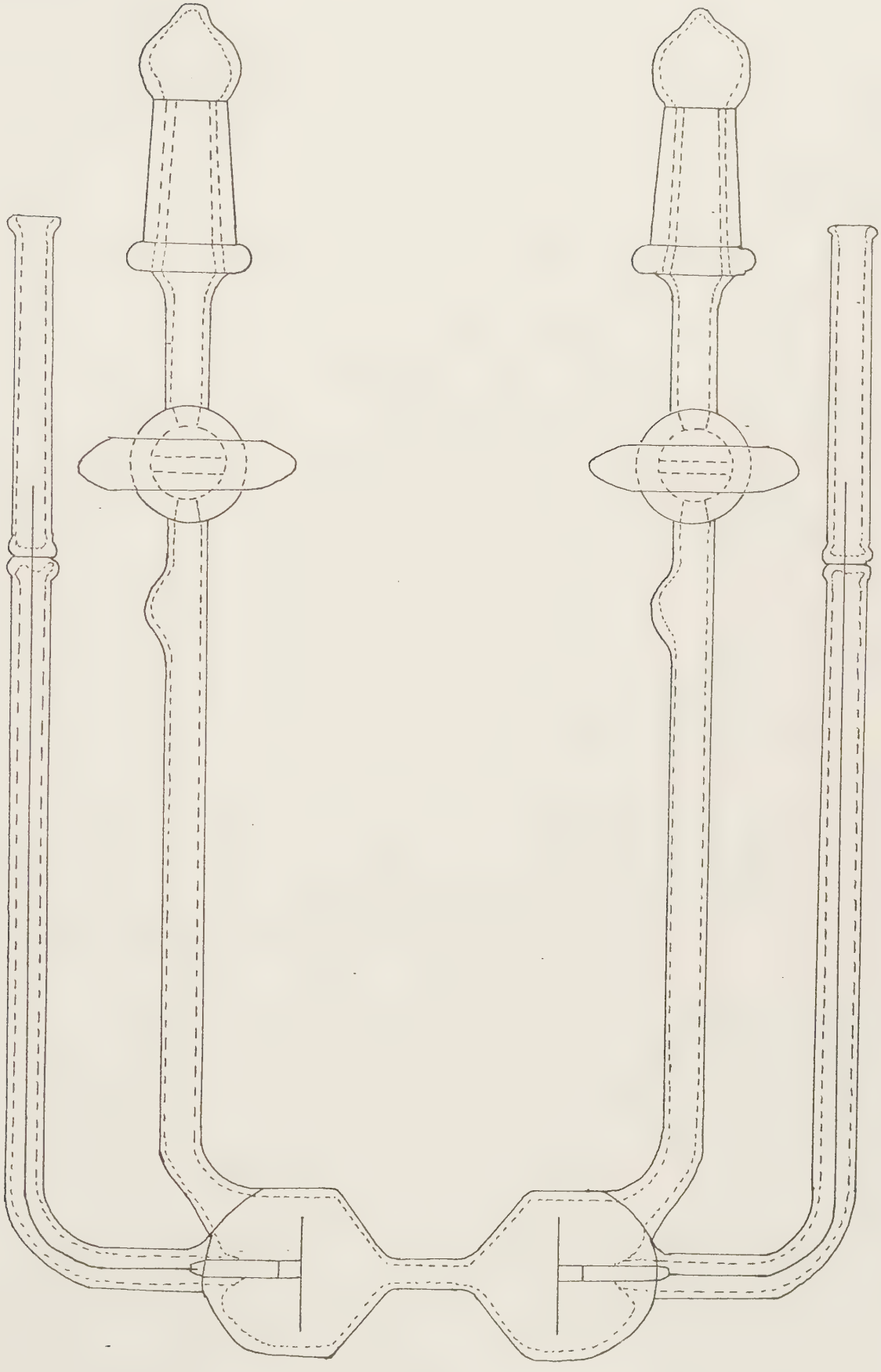
Nous avons obtenu les résultats suivants :

figure n° 3



cellule type A

figure n° 4



cellule type B

Cellule type B à 273,150K

0,01 D $X = 0,00140807\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ $R = (23617 \pm 4)\ \Omega$ $k = (33,297 \pm 0,006) cm^{-1}$

0,1 D $X = 0,0128496\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ $R = (2591,2 \pm 0,8)\Omega$ $k = (33,301 \pm 0,010) cm^{-1}$

1 D $X = 0,111287\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ $R = (299,28 \pm 0,01)\Omega$ $k = (33,307 \pm 0,001) cm^{-1}$

Nous obtenons donc pour cette cellule :

$$k = (33,302 \pm 0,004)\ cm^{-1}$$

Nous pouvons remarquer une légère variation de la constante de cellule, en fonction de la concentration, mais cette variation est relativement faible, vu l'étendue du domaine de concentration des valeurs d'étalonnage. Nous emploierons cette cellule dans le domaine central de la plage d'étalonnage.

Cellule type A à 273,150K

0,01 D $R = (757,416 \pm 0,03)\ \Omega$ $k = (1,06784 \pm 0,00004)\ cm^{-1}$

0,1 D $R = (83,256 \pm 0,005)\ \Omega$ $k = (1,06996 \pm 0,00007)\ cm^{-1}$

Nous constatons un écart un peu plus grand entre les deux solutions que pour la cellule précédente, ceci est dû, nous pensons, à ce que cette cellule doit être employée pour des solutions très peu concentrées, alors que pour 0,1 D, nous avons une solution relativement concentrée.

Nous emploierons donc cette cellule pour déterminer la conductivité du solvant qui, elle, n'a pas besoin d'être connue avec une très grande précision, puisqu'elle ne constitue qu'une correction relativement faible de la conductivité (pour des concentrations de l'ordre de 0,1 M).

En conclusion, nous avons donc monté un dispositif nous permettant de pouvoir déterminer les conductivités équivalentes avec une précision qui doit être de l'ordre de 10^{-4}.

DEUXIEME PARTIE

D E U X I E M E P A R T I E

I - DÉFINITIONS - RAPPELS

La conductivité électrique d'une solution d'électrolytes étant due à la migration des ions sous l'influence d'un champ électrique, il est nécessaire d'étudier le potentiel et le champ autour des ions en fonction du champ électrique extérieur appliqué.

Dans un premier temps, nous allons rappeler les résultats classiques concernant ces grandeurs en l'absence de champ extérieur appliqué, en les étendant ici à un mélange d'ions.

Soit une solution contenant s espèces ioniques. Considérons deux éléments de volume dV_1 et dV_2 localisés respectivement autour d'un ion j et d'un ion i.

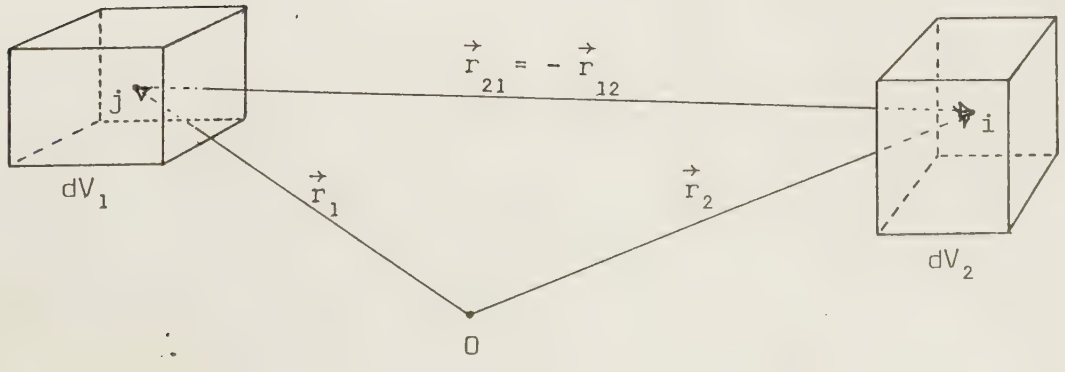
L'ion j est localisé par un vecteur $\vec{r}_1$ à partir d'une origine arbitraire 0, l'ion i est localisé par un vecteur $\vec{r}_2$ à partir de la même origine.

Nous pouvons écrire :

$$dV_1 = dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1$$

$$dV_2 = dx_2 \cdot dy_2 \cdot dz_2$$

Nous pouvons tracer le schéma suivant :



Soit n_{ji} la concentration moyenne dans le temps des ions i à la distance $\vec{r}_{21}$ d'un ion j situé à la distance $\vec{r}_1$ de 0. Nous pouvons alors écrire :

$$n_{ji} \equiv n_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \qquad \text{I-1}$$

De la même façon :

$$n_{ij} \equiv n_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) \qquad \text{I-2}$$

On définit alors une fonction de distribution symétrique ([83]) :

$$f_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = n_j n_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = n_i n_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) = f_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) \qquad \text{I-3}$$

soit $\vec{v}_{ji}$ la vitesse moyenne d'un ion i dans l'atmosphère ionique d'un ion j ; d'une manière générale, nous pouvons écrire :

$$\vec{v}_{ji} \equiv \vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \qquad \text{I-4}$$

De même :

$$\vec{v}_{ij} \equiv \vec{v}_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) \qquad \text{I-5}$$

Si la distribution des ions i dans l'atmosphère d'un ion j obéit à une statistique de Maxwell -Boltzmann, on peut alors écrire :

$$n_{ji} = n_i \, e^{-\frac{E_{ji}}{kT}} \qquad \text{I-6}$$

E_{ji} est l'énergie (potentielle) d'un ion i dans l'atmosphère d'un ion j

n_i est la concentration des ions i par unité de volume dans la solution.

On a alors :

$$E_{ji} = e_i \, \psi_j \qquad \text{I-7}$$

e_i est la charge de l'ion i

ψ_j est le potentiel dû à l'ion j et à son atmosphère à l'emplacement de de l'ion i.

La distribution des ions i dans l'atmosphère d'un ion j sera alors donnée par la relation :

$$n_{ji} = n_i \, e^{-\frac{e_i \psi_j}{kT}} \qquad \text{I-8}$$

Pour la fonction de distribution des ions i, nous aurons :

$$f_{ji} = n_i n_j \, e^{-\frac{e_i \psi_j}{kT}} \qquad \text{I-9}$$

De même :

$$f_{ij} = n_i n_j \, e^{-\frac{e_j \psi_i}{kT}} \qquad \text{I-10}$$

Si nous supposons que les potentiels sont proportionnels à la charge des ions centraux (principe de superposition), nous pouvons alors écrire :

$$e_i \psi_j = e_i e_j \, \psi(x, y, z) = e_j \psi_i \qquad \text{I-11}$$

Nous obtenons alors l'importante relation de symétrie

$$\boxed{f_{ji}(\vec{r}_{21}) = f_{ij}(\vec{r}_{12})} \qquad \text{I-12}$$

D'après l'équation de Poisson, le potentiel est donné par la relation :

$$\Delta \psi_j = -\frac{4\pi}{D} \rho_j(\vec{r}_{21}) \qquad \text{I-13}$$

D est la constante diélectrique du milieu à la température T

$\rho_j(\vec{r}_{21})$ est la densité de charge en un point localisé par le vecteur $\vec{r}_{21}$

Δ est l'opérateur Laplacien.

La relation I-8 nous donnant le nombre d'ions i par unité de volume au point de rayon vecteur $\vec{r}_{21}$, la charge de l'ion i étant e_i, $\rho_j(\vec{r}_{21})$ sera donnée par la relation :

$$\rho_j(\vec{r}_{21}) = \sum_{i=1}^{S} n_{ji}\, e_i \qquad \text{I-14}$$

D'après la relation I-3, nous pourrons écrire :

$$\rho_j(\vec{r}_{21}) = \sum_{i=1}^{S} \frac{f_{ji}}{n_j}\, e_i \qquad \text{I-15}$$

L'équation de Poisson prend alors la forme :

$$\boxed{\Delta\psi_j = -\frac{4\pi}{Dn_j} \sum_{i=1}^{S} e_i f_{ji}} \qquad \text{I-16}$$

Les relations établies précédemment, l'ont été dans un cas général (avec ou sans champ appliqué). Nous allons nous intéresser plus particulièrement maintenant à ce qui se passe en l'absence de champ appliqué.

Calcul du potentiel en l'absence de champ appliqué

Si ψ_j° et f_{ji}° sont le potentiel et la fonction de distribution en l'absence de champ appliqué, nous aurons alors :

$$\Delta\psi_j^\circ = -\frac{4\pi}{Dn_j} \sum_{i=1}^{S} e_i\, f_{ji}^\circ \qquad \text{I-17}$$

Dans ce cas, la fonction de distribution devient :

$$f_{ji}^\circ = n_i n_j\, e^{-\frac{e_i\psi_j^\circ}{kT}} \qquad \text{I-18}$$

si $e_i\, \psi_j^\circ \ll kT$,

$$f_{ji}^\circ \# n_i n_j \left(1 - \frac{e_i\psi_j^\circ}{kT}\right) \qquad \text{I-19}$$

en effectuant le développement limite de f_{ji}° au premier ordre. En portant cette expression dans l'équation de Poisson, nous obtenons :

$$\Delta\psi_j^\circ \# - \frac{4\pi}{D} \sum_{i=1}^{S} n_i e_i + \frac{4\pi}{DkT} \sum_{i=1}^{S} n_i e_i^2 \psi_j^\circ \qquad \text{I-20}$$

La neutralité électrique de la solution s'exprime par la relation :

$$\sum_{i=1}^{S} n_i e_i = 0 \qquad \text{I-21}$$

Par convention, on pose :

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_{i=1}^{S} n_i e_i^2 \qquad \text{I-22}$$

L'équation de définition du potentiel en l'absence de champ appliqué s'écrit alors :

$$\Delta\psi_j^\circ \# \kappa^2 \psi_j^\circ \qquad \text{I-23}$$

La solution d'une telle équation différentielle est de la forme :

$$\psi_j^\circ = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} + B \frac{e^{\kappa r}}{r} \qquad \text{I-24}$$

A et B sont des constantes d'intégration.

Ces deux constantes d'intégration devant être définies à l'aide de conditions dites "conditions aux limites".

Conditions aux limites

- 1 -

A très grande distance de l'ion j, le champ créé par cet ion doit tendre vers zéro.

Nous pouvons donc écrire cette condition aux limites sous la forme :

$$\left(\frac{\partial \psi_j^\circ}{\partial r} \right)_{r \to \infty} = 0 \qquad \text{I-25}$$

De cette condition aux limites on déduit :

$$B = 0 \qquad \text{I-26}$$

- 2 -

La charge totale contenue dans le volume autour de l'ion j doit être égale en module et de signe opposé à la charge de l'ion j (neutralité électrique).

Nous pouvons donc écrire :

$$- e_j = \iiint_V \rho_j \, dv \qquad \text{I-27}$$

D'après les relations I-13, I-23 et I-26, nous pouvons écrire :

$$\rho_j^\circ = - \frac{DA\kappa^2}{4\pi} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \qquad \text{I-28}$$

D'autre part, nous avons pour l'élément de volume :

$$dv = 4\pi r^2 \, dr \qquad \text{I-29}$$

Si l'on introduit une distance moyenne d'approche a entre les ions en solution, on aura :

$$e_j = DA\kappa^2 \int_a^\infty r \, e^{-\kappa r} \, dr \qquad \text{I-30}$$

D'où :

$$A = \frac{e_j}{D} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \qquad \text{I-31}$$

Soit pour le potentiel :

$$\boxed{\psi_j^\circ \# \frac{e_j}{D} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r}} \qquad \text{I-32}$$

Cette relation étant une relation approchée, puisque nous avons effectué un développement limité de f_{ji}° afin de résoudre l'équation différentielle I-17.

Cas particulier

Pour un modèle d'ions ponctuels (a = 0) (traitement d'ONSAGER ([2])), cette relation s'écrira :

$$\psi_j^\circ = \frac{e_j}{D} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \qquad \text{I-33}$$

Pour un ion isolé, dans un milieu de constante diélectrique D, le potentiel à une distance r d'un ion j est donné par la relation

$$\psi_j = \frac{e_j}{Dr} \qquad \text{I-34}$$

Si l'on fait apparaître dans ψ_j° un terme de ce type, on écrira I-33 sous la forme :

$$\psi_j^\circ = \frac{e_j}{D_r} - \frac{e_j}{D} \frac{1 - e^{-\kappa r}}{r} \qquad \text{I-35}$$

Le premier terme de cette relation est le potentiel dû à l'ion isolé, le deuxième terme est donc le potentiel dû à l'atmosphère ionique entourant l'ion central.

$$\psi_{jatm} = - \frac{e_j}{D} \frac{1 - e^{-\kappa r}}{r} \qquad \text{I-36}$$

Si $\kappa r \ll 1$ (cas d'une solution diluée et à faible distance de l'ion central), nous pouvons écrire :

$$e^{-\kappa r} \# 1 - \kappa r$$

$$\psi_{jatm} \# - \frac{e_j}{D(1/\kappa)} \qquad \text{I-37}$$

Le potentiel dû à l'atmosphère est constant. Il est le même que celui que produirait une charge $- e_j$ (de signe opposé à celle de l'ion central), uniformément répartie sur une sphère de rayon $1/\kappa$. $1/\kappa$ est appelé le rayon de l'atmosphère ionique de l'ion j.

II - ÉQUATION DE CONTINUITÉ

Les relations établies précédemment pour le potentiel l'ont été pour un système d'ions en l'absence de champ extérieur appliqué. Nous allons aborder maintenant le cas le plus général pour lequel un champ électrique extérieur X est appliqué.

La vitesse d'un ion i au voisinage d'un ion j est représentée par le vecteur $\vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21})$ avec les composantes :

$$\begin{cases} \frac{dx_2}{dt} = \dot{x}_2 & \text{sur l'axe x} \\ \frac{dy_2}{dt} = \dot{y}_2 & \text{sur l'axe y} \\ \frac{dz_2}{dt} = \dot{z}_2 & \text{sur l'axe z} \end{cases}$$

Le flux des ions i à travers la face $dy_2\ dz_2$ de dV_2 pendant le temps dt est donc $n_{ji}\ \dot{x}_2 dy_2\ dz_2\ dt$ ions.

Le flux des ions i à travers dV_2 dans la direction x est donc :

$$- \left(\frac{\partial}{\partial x_2} (n_{ji}\ \dot{x}_2) \right) dV_2\ dt \qquad \text{II- 1}$$

Pour le flux total des ions i à travers dV_2 nous obtenons :

$$- \text{div}_2(n_{ji}\ \vec{v}_{ji})\ dV_2 dt \qquad \text{II-2}$$

De même, pour le flux des ions j à travers dV_1, nous avons :

$$- \text{div}_1(n_{ij}\ \vec{v}_{ij})\ dV_1 dt \qquad \text{II-3}$$

Les indices 1 et 2 des opérateurs divergence représentent respectivement la différenciation par rapport aux composantes de $\vec{r}_1$ et de $\vec{r}_2$.

Nous pouvons multiplier le flux dans dV_2 par $n_j dV_1$, n_j étant constant peut alors passer sous l'opérateur divergence. De même, en multipliant le flux dans dV_1 par $n_i dV_2$ et en additionnant les deux résultats, nous obtenons :

$$- \left(\mathrm{div}_1 (f_{ij} . \vec{v}_{ij}) + \mathrm{div}_2 (f_{ji} . \vec{v}_{ji}) \right) dV_1 \, dV_2 \, dt \qquad \text{II-4}$$

On montre ([83]) qu'en divisant cette relation par $dV_1 dV_2 dt$, on obtient la dérivée par rapport au temps des fonctions de distribution, soit :

$$- \frac{\partial f_{ji}}{\partial t} = \mathrm{div}_1 (f_{ij} . \vec{v}_{ij}) + \mathrm{div}_2 (f_{ji} . \vec{v}_{ji}) = - \frac{\partial f_{ij}}{\partial t} \qquad \text{II-5}$$

En régime stationnaire, la fonction de distribution f_{ji} est indépendante du temps. Nous obtenons, dans ce cas, la relation dite de continuité et de mouvement ([83]) :

$$\boxed{\mathrm{div}_1 (f_{ij} . \vec{v}_{ij}) + \mathrm{div}_2 (f_{ji} . \vec{v}_{ji}) = 0} \qquad \text{II-6}$$

Le déplacement des espèces ioniques dans la solution est dû à plusieurs causes :

- à l'agitation thermique
- à la force extérieure appliquée
- aux forces électrostatiques interioniques

Si nous supposons qu'une force $\vec{k}_i$ agissant sur un ion i produit une vitesse $\vec{v}_i$, nous pourrons écrire :

$$\vec{v}_i = \vec{k}_i . \omega_i \qquad \text{II-7}$$

ω_i est la mobilité (relative à la force) de l'ion i.

Le coefficient ω_i est relié au coefficient de diffusion D_i par l'équation d'EINSTEIN ([84],[85]) :

$$D_i = kT \, \omega_i \qquad \text{II-8}$$

D'après la loi de FICK ([86]), le courant de diffusion J_i est proportionnel au gradient de concentration qui le produit :

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\text{grad}}\, C_i \qquad \text{II-9}$$

Pour le flux, dans la direction x par exemple, nous pouvons écrire :

$$J_{ix} = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$$

Mais nous avons aussi :

$$J_{ix} = v_{ix} C_{ix}$$

D'où la relation :

$$\vec{v}_i = -D_i \vec{\text{grad}}\, (\ln C_i) \qquad \text{II-10}$$

Dans le cas d'un mélange, en généralisant, nous obtiendrons pour le flux thermique :

$$\omega_i kT \vec{\text{grad}}_2\, (\ln n_{ji}) = \omega_i kT \vec{\text{grad}}_2\, (\ln f_{ji})$$

car $\vec{\text{grad}}_2\, n_j = 0$ $\quad$ n_j étant constant.

La contribution thermique à la vitesse sera donc :

$$- \omega_i kT \vec{\text{grad}}_2\, (\ln f_{ji})$$

Le signe moins est dû au fait que l'agitation thermique tend à s'opposer à la contrainte due à la force extérieure appliquée. En l'absence de champ appliqué, la fonction de distribution est purement radiale, le flux thermique moyen s'annule, car la fonction de distribution présente une symétrie sphérique.

Si nous appelons $\vec{v}_i(\vec{r}_2)$ la vitesse du liquide à l'emplacement de l'ion i au voisinage de l'ion j, la vitesse de cet ion i pourra s'écrire, $\vec{K}_{ji}$ étant la force totale appliquée à l'ion i :

$$\vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = \vec{v}_i(\vec{r}_2) + \omega_i(\vec{K}_{ji} - kT\ \vec{grad}_2\ \ln f_{ji}) \qquad \text{II- 11}$$

De même :

$$\vec{v}_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) = \vec{v}_j(\vec{r}_1) + \omega_j(\vec{K}_{ij} - kT\ \vec{grad}_1\ \ln f_{ij}) \qquad \text{II-12}$$

En substituant ces relations dans l'équation de continuité, nous obtenons :

$$\begin{aligned} &\mathrm{div}_1\ \left(f_{ij}\vec{v}_j(\vec{r}_1) + \omega_j(\vec{K}_{ij}\ f_{ij} - kT\ \vec{grad}_1\ f_{ij})\right) \\ &+ \mathrm{div}_2\ \left(f_{ji}\vec{v}_i(\vec{r}_2) + \omega_i(\vec{K}_{ji}\ f_{ji} - kT\ \vec{grad}_2\ f_{ji})\right) = 0 \qquad \text{II-13} \end{aligned}$$

Nous devons maintenant expliciter les perturbations produites dans le potentiel et dans la fonction de distribution par le champ extérieur appliqué X.

Nous exprimerons l'asymétrie en posant :

$$\psi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = \psi_j^\circ(r) + \psi_j'(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \qquad \text{II-14}$$

$$f_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = f_{ji}^\circ(r) + f_{ji}'(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \qquad \text{II-15}$$

Les termes affectés de l'indice ' sont les termes de perturbation apportés par la force extérieure.

La perturbation du potentiel obéit à l'équation de Poisson :

$$\boxed{\Delta\psi_j' = -\frac{4\pi}{Dn_j} \sum_{i=1}^{S} e_i f_{ji}'} \qquad \text{II-16}$$

puisque l'on a :

$$\Delta\psi_j^\circ = -\frac{4\pi}{Dn_j} \sum_{i=1}^{S} e_i\ f_{ji}^\circ \qquad \text{II-17}$$

Afin de rester en accord avec le principe de superposition précédemment exposé, nous devons supposer que la pertrubation $\psi_j^!$ du potentiel ψ_j est proportionnelle à la charge e_j de l'ion j.

La force $\vec{K}_{ji}$ exercée sur un ion i est la somme de deux termes :

- la force extérieure due au champ appliqué : $\vec{K}_i$
- les forces internes électriques.

Ces forces internes électriques sont généralement décomposées en deux termes ([83]) :

- un terme lié au champ moyen dû à l'atmosphère de l'ion considéré ;
- un terme dû à l'ion j et à son atmosphère.

Le champ dû à l'atmosphère de l'ion i se réduit au terme asymétrique de perturbation :

$$E_{iatm} = - (\vec{grad}_2\ \psi_i^!)_{r=a}$$

a étant la distance moyenne d'approche des ions, identique pour tous les ions puisque moyenne.

C'est là une hypothèse peu réaliste, mais simplificatrice pour la suite des calculs et, comme nous le verrons, indispensable pour une première approche du problème.

Le champ dûà l'ion j voisin et à son atmosphère est égal à :

$$\vec{E}_j = - \vec{grad}_2\ \psi_j$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\vec{K}_{ji} = \vec{K}_i - e_i(\vec{grad}_2\ \psi_i^!)_{r=a} - e_i\ \vec{grad}_2\ \psi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) \qquad \text{II-18}$$

De la même façon, nous aurons :

$$\vec{K}_{ij} = \vec{k}_j - e_j(\vec{grad}_1\ \psi_j^!)_{r=a} - e_j\ \vec{grad}_1\ \psi_i(\vec{r}_2, \vec{r}_{12}) \qquad \text{II-19}$$

En portant ces expressions dans la relation II-13, nous obtenons :

$$\begin{aligned} &div_1 \left(f_{ij}\vec{v}_j(\vec{r}_1) + \omega_j\left[f_{ij}\vec{k}_j - e_j f_{ij}(\vec{grad}_1\ \psi_j^!)_{r=a} - e_j f_{ij}\ \vec{grad}_1\ \psi_i - kT\ \vec{grad}_1\ f_{ij}\right]\right) \\ + &div_2 \left(f_{ji}\vec{v}_i(\vec{r}_2) + \omega_i\left[f_{ji}\vec{k}_i - e_i f_{ji}(\vec{grad}_2\ \psi_i^!)_{r=a} - e_i f_{ji}\ \vec{grad}_2\ \psi_j - kT\ \vec{grad}_2\ f_{ji}\right]\right) \end{aligned} = 0 \qquad \text{II-20}$$

Dans le cas de la conductibilité électrique, la force externe appliquée s'exprime en fonction du champ appliqué X et de la charge de l'ion considéré.

On a :

$$\vec{k}_i = e_i\ X\ \vec{i}$$

$\vec{i}$ est le vecteur unitaire dans la direction du champ appliqué de module X.

Nous pouvons maintenant supposer que potentiels et fonctions de distribution sont indépentants de la position dans l'espace par rapport à l'origine arbitraire, mais qu'ils dépendent seulement des positions relatives des ions i et j. Ils deviennent alors des fonctions de la variable $r = |\vec{r}_{21}| = |-\vec{r}_{12}|$

Pour les opérateurs, nous pouvons alors écrire les relations :

$$\begin{aligned} \vec{grad} &= \vec{grad}_2 = -\ \vec{grad}_1 \\ div &= div_2 = -\ div_1 \\ div_2\ \vec{grad}_2 &= div_1\ \vec{grad}_1 = \Delta \end{aligned} \qquad \text{II-21}$$

Si les forces appliquées sont faibles (le champ appliqué est généralement faible lors des mesures conductométriques), les termes de perturbation pourront alors être considérés comme des fonctions seulement linéaires du champ externe appliqué. L'existence du champ entraîne de plus une symétrie axiale dans sa direction.

Les perturbations $P'(r, \theta)$ où θ est l'angle de $\vec{r}_{21}$ avec l'axe des x (support du champ X) seront de la forme : $P'(r, \theta) = P(r)\ .\ \cos\theta$, avec : $x = r\cos\theta$;

Les perturbations satisfont alors à la condition de symétrie :

$$\phi'(\vec{r}) = -\ \phi'(-\vec{r}) \qquad \text{II-22}$$

L'application de cette condition de symétrie permettra de nombreuses simplifications si le vecteur $\vec{r}$ est utilisé comme seule variable.

On a alors en effet :

$$\psi_i^!(-\vec{r}) = -\ \psi_i^!\ (\vec{r}) \qquad \text{II-23}$$

et $$f'_{ij}(-\vec{r}) = -f'_{ij}(\vec{r}) \qquad \text{II-24}$$

D'après la définition des fonctions de distribution, nous avons :

$$f_{ji}(\vec{r}) = f_{ij}(-\vec{r}) \qquad \text{II-25}$$

Or, en l'absence de champ appliqué :

$$f^{\circ}_{ji}(r) = f^{\circ}_{ij}(r) \qquad \text{II-26}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$f'_{ji}(\vec{r}) = f'_{ij}(-\vec{r}) \qquad \text{II-27}$$

Nous avons donc la relation :

$$f'_{ij}(\vec{r}) = -f'_{ji}(\vec{r}) \qquad \text{II-28}$$

Nous sommes donc en mesure de développer la relation II-20. Pour cela, on introduira la relation classique :

$$\text{div}(\phi.\vec{V}) = \phi \text{ div } \vec{V} + \vec{V} \,.\, \vec{\text{grad}}\, \phi \qquad \text{II-29}$$

ϕ étant un scalaire.

On remarquera que $\vec{v}_i$ qui est la vitesse du liquide à l'emplacement de l'ion i doit satisfaire à la condition hydrodynamique (incompressibilité des liquides) :

$$\text{div}_2\, \vec{v}_i = 0 \qquad \text{II-30}$$

Enfin, on regroupera les différents termes de l'équation II-20 en différents éléments, à savoir :

- 1 -

$$T_V = \text{div}_1(f_{ij}\vec{v}_j) + \text{div}_2(f_{ji}\vec{v}_i) \qquad \text{II-31}$$

En employant la relation II-30, nous obtenons :

$$T_V \# (\vec{v}_i - \vec{v}_j) \,.\, \vec{\text{grad}}\, f^{\circ}_{ji} \qquad \text{II-32}$$

en négligeant le terme $(\vec{v}_i - \vec{v}_j)\ \vec{\text{grad}}\, f'_{ji}$ qui fait apparaître un terme quadratique avec le champ appliqué.

- 2 -

Pour tous les termes faisant apparaître la force extérieure appliquée, nous pouvons écrire :

$$T_X = \mathrm{div}_1(\omega_j f_{ji} e_j \times \vec{i}) + \mathrm{div}_2(\omega_i f_{ji} e_i \times \vec{i}) \qquad \text{II-33}$$

En négligeant les termes quadratiques avec le champ appliqué, nous pouvons alors écrire :

$$T_X \# X(e_i\omega_i - e_j\omega_j) \frac{\partial f^\circ_{ji}}{\partial x} \qquad \text{II-34}$$

Nous avons supposé que le champ appliqué était constant ($\frac{\partial X}{\partial x} = 0$).

- 3 -

Pour le terme suivant, nous pouvons poser :

$$-T_a = \mathrm{div}_1 \{e_j\omega_j f_{ij} (\vec{\mathrm{grad}}_1 \psi^!_j)_{r=a}\} + \mathrm{div}_2 \{e_i\omega_i f_{ji} (\vec{\mathrm{grad}}_2 \psi^!_i)_{r=a}\} \qquad \text{II-35}$$

Le vecteur $(\vec{\mathrm{grad}}_1 \psi^!_j)_{r=a}$ a une valeur constante, sa divergence est donc nulle.

Dans les mêmes conditions que précédemment, on aura :

$$T_a \# [e_i\omega_i (\vec{\mathrm{grad}} \psi^!_i)_a - e_j\omega_j (\vec{\mathrm{grad}} \psi^!_j)_a] \cdot \vec{\mathrm{grad}} f^\circ_{ji} \qquad \text{II-36}$$

- 4 -

Posons : $$-T_g = \mathrm{div}_1(e_j\omega_j f_{ij} \vec{\mathrm{grad}}_1 \psi_i) + \mathrm{div}_2(e_i\omega_i f_{ji} \vec{\mathrm{grad}}_2 \psi_j) \qquad \text{II-37}$$

En employant les conditions de symétrie et en supprimant les termes quadratiques avec le champ, nous obtenons :

$$T_g \# - f^\circ_{ji}(e_i\omega_i\Delta\psi^\circ_j + e_j\omega_j\Delta\psi^\circ_i) - f^!_{ji}(e_i\omega_i\Delta\psi^\circ_j + e_j\omega_j\Delta\psi^\circ_i) - f^\circ_{ji}(e_i\omega_i\Delta\psi^!_j - e_j\omega_j\Delta\psi^!_i) - \vec{\mathrm{grad}} f^\circ_{ji}(e_i\omega_i \vec{\mathrm{grad}} \psi^\circ_j + e_j\omega_j \vec{\mathrm{grad}} \psi^\circ_i)$$

$$- \vec{\mathrm{grad}} f^!_{ji}(e_i\omega_i \vec{\mathrm{grad}} \psi^\circ_j + e_j\omega_j \vec{\mathrm{grad}} \psi^\circ_i) - \vec{\mathrm{grad}} f^\circ_{ji}(e_i\omega_i \vec{\mathrm{grad}} \psi^!_j - e_j\omega_j \vec{\mathrm{grad}} \psi^!_i) \qquad \text{II-38}$$

- 5 -

Le dernier terme s'écrira :

$$T_k = -kT [\mathrm{div}_1(\omega_j \vec{\mathrm{grad}}_1 f_{ij}) + \mathrm{div}_2(\omega_i \vec{\mathrm{grad}}_2 f_{ji})] \qquad \text{II-39}$$

Après développement, cette relation s'écrit :

$$T_k = -kT(\omega_i + \omega_j) \Delta f^\circ_{ji} - kT(\omega_i + \omega_j) \Delta f^!_{ji} \qquad \text{II-40}$$

L'équation II-20, après élimination des termes qui ne sont pas des termes de perturbation (l'ensemble de ces termes vérifiant l'équation en l'absence de champ appliqué), s'écrira donc :

$$X(e_i\omega_i - e_j\omega_j)\frac{\partial f^\circ_{ji}}{\partial x} - kT(\omega_i + \omega_j)\Delta f'_{ji} - f^\circ_{ji}(e_i\omega_i\,\Delta\psi'_j - e_j\omega_j\,\Delta\psi'_i) =$$

$$(e_i\omega_i\,\vec{grad}\,\psi'_j - e_j\omega_j\,\vec{grad}\,\psi'_i)\,\vec{grad}\,f^\circ_{ji} + f'_{ji}(e_i\omega_i\,\Delta\psi^\circ_j + e_j\omega_j\,\Delta\psi^\circ_i) \qquad \text{II-41}$$

$$+ (e_i\omega_i\,\vec{grad}\,\psi^\circ_j + e_j\omega_j\,\vec{grad}\,\psi^\circ_i)\,\vec{grad}\,f'_{ji} - \{\, e_i\omega_i(\vec{grad}\,\psi'_i)_a - e_j\omega_j(\vec{grad}\,\psi'_j)_a \,\}\,\vec{grad}\,f^\circ_{ji} - (\vec{v}_i - \vec{v}_j)\cdot\vec{grad}\,f^\circ_{ji}$$

Nous pouvons éliminer les produits scalaires de cette relation en employant les relations suivantes :

$$\vec{grad}\,f(r) = \vec{u}_1\frac{df}{dr} \qquad \text{II-42}$$

$$\vec{grad}\,\{\, f(r)\cdot\cos\theta \,\} = \vec{i}\,\frac{f(r)}{r} + \vec{u}_1\cos\theta\left(\frac{df}{dr} - \frac{f}{r}\right) \qquad \text{II-43}$$

$\vec{i}$ étant le vecteur unitaire sur l'axe x (support du champ appliqué)
$\vec{u}_1$ étant le vecteur unitaire sur l'axe r (support du vecteur $\vec{r}_{21}$)

avec : $\vec{i}\cdot\vec{u}_1 = \cos\theta$

Par définition, nous pouvons poser :

$$\vec{u}_1\cdot\vec{v}_i = v_{ir}\cos\theta \qquad \text{II-44}$$

L'équation de continuité II-20 s'écrira alors plus simplement sous forme purement algébrique :

$$X(e_i\omega_i - e_j\omega_j)\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta - kT(\omega_i + \omega_j)\Delta f'_{ji} - f^\circ_{ji}(e_i\omega_i\,\Delta\psi'_j - e_j\omega_j\,\Delta\psi'_i) =$$

$$\left[\, e_i\omega_i\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta}\right) - e_j\omega_j\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right)\right]\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta + f'_{ji}(e_i\omega_i\,\Delta\psi^\circ_j + e_j\omega_j\,\Delta\psi^\circ_i)$$

$$+ \left(e_i\omega_i\frac{d\psi^\circ_j}{dr} + e_j\omega_j\frac{d\psi^\circ_i}{dr}\right)\frac{d}{dr}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)\cos\theta - (v_{ir} - v_{jr})\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta$$

$$- \left[\, e_i\omega_i\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right)_a - e_j\omega_j\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta}\right)_a\right]\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta \qquad \text{II-45}$$

C'est une forme simplifiée de l'équation de continuité et de mouvement. On doit résoudre cette équation différentielle, ainsi que l'équation différentielle donnée par la relation II-16 pour obtenir les perturbations du potentiel et de la fonction de distribution. L'intégration de ces équations différentielles va faire apparaître un certain nombre de constantes d'intégration. Leur calcul se fera par l'introduction de conditions dites conditions aux limites.

III - LES CONDITIONS AUX LIMITES

Certaines de ces conditions aux limites sont de nature électrostatique :

- l'influence de l'ion central doit devenir négligeable à grande distance de cet ion, on doit donc avoir :

$$\left(\frac{\partial \psi_j'}{\partial r} \right)_{\theta} r \to \infty = 0 \qquad \text{III-1}$$

- la perturbation du potentiel doit devenir négligeable à très grande distance de l'ion central

d'où : $\lim_{r \to \infty} (\psi_j') = 0$ III-2

- le potentiel et le champ doivent être continus pour r = a

$$\psi_j' (a + \varepsilon) = \psi_j' (a - \varepsilon) \qquad \text{III-3}$$

$$\left(\frac{\partial \psi_j'}{\partial r} \right)_{\theta} \Bigg|_{a+\varepsilon} = \left(\frac{\partial \psi_j'}{\partial r} \right)_{\theta} \Bigg|_{a-\varepsilon} \qquad \text{III-4}$$

Or, pour r < a le potentiel doit satisfaire à l'équation de Laplace :

$$\Delta \psi_j = 0 \quad \text{pour } r < a \qquad \text{III-5}$$

car on ne doit avoir aucune charge présente pour r < a, sauf pour r = 0 où se trouve la charge centrale.

La solution mathématique de l'équation de Laplace, en tenant compte de la symétrie de révolution autour de l'axe x, est de la forme :

$$\psi_j = \frac{A}{r} + Br \cos \theta \qquad \text{III-6}$$

Avec ici :

$$A = \frac{e_j}{D}$$

Le premier terme est donc le potentiel dû à l'ion isolé, le deuxième terme Br cos θ apparaît alors, de par sa forme mathématique, comme étant le terme de perturbation.

Nous pouvons donc écrire :

$$\psi_j' = Br \cos\theta \qquad r < a \qquad \text{III-7}$$

$$\left(\frac{\partial \psi_j'}{\partial r} \right)_\theta = B \cos\theta \qquad r < a \qquad \text{III-8}$$

$$\psi_j'(a) = Ba \cos\theta \qquad r < a \qquad \text{III-9}$$

Les relations III-3 et III-4 peuvent alors se combiner sous la forme :

$$\left[r \left(\frac{\partial \psi_j'}{\partial r} \right)_\theta - \psi_j' \right]_{r=a} = 0 \qquad \text{III-10}$$

Pour le terme de perturbation de la fonction de distribution, nous aurons de même :

$$\lim_{r \to \infty} (f_{ji}') = 0 \qquad \text{III-11}$$

La vitesse du fluide à l'emplacement des ions apparaissant dans l'équation de continuité et de mouvement, nous devons donc faire apparaître une condition aux limites dite "hydrodynamique".

La composante de la vitesse relative des ions, composante le long de l'axe joignant les centres, doit être nulle pour r = a (les ions ne peuvent pas s'approcher à une distance inférieure à a). Cette condition s'exprimera par la relation :

$$\left[(f_{ij} \vec{v}_{ij} - f_{ji} \vec{v}_{ji}) \cdot \vec{r} \right]_{r=a} = 0 \qquad \text{III-12}$$

Nous pouvons poser :

$$\vec{Y} = f_{ij}\,\vec{v}_{ij} - f_{ji}\,\vec{v}_{ji} \qquad \text{III-13}$$

et
$$Z(r) = \frac{\vec{Y}.\vec{r}}{x} \qquad \text{III-14}$$

Nous aurons donc la relation :

$$\overline{Z(a)} = 0 \qquad \text{III-15}$$

Nous pourrons alors écrire, en développant f_{ji}, f_{ij}, $\vec{v}_{ij}$ et $\vec{v}_{ji}$:

$$-\vec{Y} = (e_i\omega_i - e_j\omega_j)f^\circ_{ji}X\,\vec{i} - kT(\omega_i + \omega_j)\,\vec{grad}\,f'_{ji} - f^\circ_{ji}(e_i\omega_i\,\vec{grad}\,\psi'_j - e_j\omega_j\,\vec{grad}\,\psi'_i)$$
$$- f'_{ji}(e_i\omega_i\,\vec{grad}\,\psi^\circ_j + e_j\omega_j\,\vec{grad}\,\psi^\circ_i) + f^\circ_{ji}\left[e_i\omega_i(\vec{grad}\,\psi'_i)_a - e_j\omega_j(\vec{grad}\,\psi'_j)_a\right] + (\vec{v}_i - \vec{v}_j)f^\circ_{ji} \qquad \text{III-16}$$

En appliquant les relations II-42, II-43, II-44 et III-14, nous obtenons :

$$-Z(r) = X(e_i\omega_i - e_j\omega_j)\,f^\circ_{ji} - kT(\omega_i + \omega_j)\,\frac{d}{dr}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right) - f^\circ_{ji}\left[e_i\omega_i\,\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta}\right) - e_j\omega_j\,\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right)\right]$$
$$-\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\left(e_i\omega_i\,\frac{d\psi^\circ_j}{dr} + e_j\omega_j\,\frac{d\psi^\circ_i}{dr}\right) + (v_{ir} - v_{jr})f^\circ_{ji} + f^\circ_{ji}\left[e_i\omega_i\,\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right)_a - e_j\omega_j\,\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta}\right)_a\right] \qquad \text{III-17}$$

L'ensemble des relations précédentes et l'équation de continuité doivent donc permettre de calculer les perturbations du potentiel et des fonctions de distribution. Nous pourrons alors calculer la perturbation du champ et de là la conductivité de la solution.

IV - RECHERCHE DES ÉQUATIONS DONNANT L'EXPRESSION DES PERTURBATIONS DU POTENTIEL ET DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION POUR UNE APPROXIMATION D'ORDRE t

La base de départ du calcul est la relation II-45, à savoir :

$$X(e_i\omega_i - e_j\omega_j)\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta - kT(\omega_i + \omega_j)\Delta f'_{ji} - f^\circ_{ji}(e_i\omega_i\Delta\psi'_j - e_j\omega_j\Delta\psi'_i) = f'_{ji}(e_i\omega_i\Delta\psi^\circ_j + e_j\omega_j\Delta\psi^\circ_i)$$
$$+\left[e_i\omega_i\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta}\right) - e_j\omega_j\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right)\right]\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta + \left(e_i\omega_i\frac{d\psi^\circ_j}{dr} + e_j\omega_j\frac{d\psi^\circ_i}{dr}\right)\frac{d}{dr}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)\cos\theta \qquad \text{IV-1}$$
$$-(v_{ir} - v_{jr})\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta - \left[e_i\omega_i\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right)_a - e_j\omega_j\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta}\right)_a\right]\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta$$

Nous ne pouvons pas intégrer une telle équation différentielle. Afin de faciliter sa résolution, nous allons devoir faire un certain nombre d'approximations.

D'après l'expression de ψ°_j établie au chapitre I (relation I-32), nous avons :

$$\psi^\circ_j = \frac{e_j}{\mu D}\frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{où } \mu = (1 + \kappa a)\, e^{-\kappa a} \qquad \text{IV-2}$$

$$\frac{d\psi^\circ_j}{dr} = -\frac{e_j}{\mu D}(1 + \kappa r)\frac{e^{-\kappa r}}{r^2} \qquad \text{IV-3}$$

$$\Delta\psi^\circ_j = \kappa^2\,\psi^\circ_j = \frac{\kappa^2 e_j}{\mu D}\frac{e^{-\kappa r}}{r} \qquad \text{IV-4}$$

Approximations

f°_{ji}, donnée par I-18, peut être développée de la manière suivante :

$$f^\circ_{ji} \# n_i n_j \sum_{u=0}^{\infty}\left(-\frac{e_i e_j}{\mu D kT}\right)^u \frac{1}{u!}\frac{e^{-u\kappa r}}{r^u} \qquad \text{IV-5}$$

On aura :

$$\frac{df^\circ_{ji}}{dr} \# n_i n_j \sum_{u=1}^{\infty}\left(-\frac{e_i e_j}{\mu D kT}\right)^u \frac{1}{u!}\frac{d}{dr}\left(\frac{e^{-u\kappa r}}{r^u}\right) \qquad \text{IV-6}$$

Nous pouvons développer les perturbations du potentiel et de la fonction de distribution de la manière suivante :

$$\psi_i' \# \sum_{\nu=1}^{\infty} {}^{\nu}\psi_i' \qquad \text{IV-7}$$

$$f_{ji}' \# \sum_{\nu=1}^{\infty} {}^{\nu}f_{ji}' \qquad \text{IV-8}$$

ν représentant l'ordre du développement de la perturbation considérée.

Nous ferons d'autre part les approximations suivantes :

- Pour l'approximation dite du premier ordre, nous négligerons le second membre, nous ne retiendrons dans le premier membre que le premier terme des développements de f_{ji}° et de $\frac{df_{ji}^{\circ}}{dr}$.

- pour l'approximation dite du second ordre, nous effectuerons les développements de df_{ji}°/dr et de f_{ji}° jusqu'au deuxième terme pour le premier membre de la relation IV-1. Pour le deuxième membre, nous emploierons les perturbations solutions du premier ordre, df_{ji}°/dr étant développée seulement jusqu'au premier terme. Nous éliminerons ensuite les termes ayant servi pour l'équation de définition du premier ordre nécessairement satisfaite.

- Nous opérerons de la même façon pour les ordres suivants en augmentant de 1 l'ordre des développements de df_{ji}°/dr, f_{ji}° et des perturbations et en éliminant chaque fois les termes ayant servi à la définition de l'ordre précédent.

En résumé, pour un développement à un ordre t donné, dans le premier membre de la relation issue de IV-1 l'indice indiquant l'ordre de la perturbation devra être égal à t, dans le deuxième membre l'indice de la perturbation devra être compris entre 1 et t - 1 et la somme des indices du développement de la perturbation et du développement de df_{ji}°/dr devra au maximum être égal à t.

En appliquant ces principes de développement, la relation IV-1 s'écrira, pour un ordre t donné :

$$n_i n_j \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^t \frac{1}{t!} \frac{d}{dr} \left(\frac{e^{-t\kappa r}}{r^t} \right) \cos\theta \; X \; (e_i\omega_i - e_j\omega_j) - kT\,(\omega_i + \omega_j)\,\Delta_t f'_{ji} - n_i n_j (e_i\omega_i \Delta_t \psi'_j - e_j\omega_j \Delta_t \psi'_i) =$$

$$n_i n_j \sum_{v=1}^{t-1} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{v!} \frac{e^{-v\kappa r}}{r^v} \left(e_i\omega_i \frac{\Delta_{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} - e_j\omega_j \frac{\Delta_{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right) \cos\theta + \frac{\kappa^2 e_i e_j}{\mu D} (\omega_i + \omega_j) \left(\frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r} \cos\theta$$

$$+ \sum_{v=1}^{t-1} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right) - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right) \right] n_i n_j \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{v!} \frac{d}{dr} \left(\frac{e^{-v\kappa r}}{r^v} \right) \cos\theta \qquad \text{IV-9}$$

$$- \frac{e_i e_j}{\mu D} (\omega_i + \omega_j)(1 + \kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \cos\theta - n_i n_j \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{t-1} \frac{1}{(t-1)!} \frac{d}{dr} \left(\frac{e^{-(t-1)\kappa r}}{r^{t-1}} \right) (v_{ir} - v_{jr}) \cos\theta$$

$$- \sum_{v=1}^{t-1} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right)_a \right] n_i n_j \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{v!} \frac{d}{dr} \left(\frac{e^{-v\kappa r}}{r^v} \right) \cos\theta$$

Nous pouvons, d'autre part, écrire la relation :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(f(r) \right) = \cos\theta \frac{df}{dr} \qquad \text{IV-10}$$

En employant la relation IV-10, la relation IV-9 peut encore s'écrire :

$$- kT\,(\omega_i + \omega_j)\,\Delta_t f'_{ji} - n_i n_j\,(e_i\omega_i\,\Delta_t\psi'_j - e_j\omega_j\,\Delta_t\psi'_i) = - n_i n_j \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^t \frac{1}{t!} X\,(e_i\omega_i - e_j\omega_j) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-t\kappa r}}{r^t} \right)$$

$$+ n_i n_j \sum_{v=1}^{t-1} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{v!} \frac{\partial}{\partial x} \left[\int \frac{e^{-v\kappa r}}{r^v} \left(e_i\omega_i \frac{\Delta_{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} - e_j\omega_j \frac{\Delta_{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right) dr \right]$$

$$- n_i n_j \sum_{v=1}^{t-1} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{(v-1)!} \frac{\partial}{\partial x} \left[\int (1 + \kappa r) \frac{e^{-v\kappa r}}{r^{v+1}} \left\{ e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right) - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right) \right\} dr \right]$$

$$+ \frac{\kappa^2 e_i e_j}{\mu D} (\omega_i + \omega_j) \frac{\partial}{\partial x} \left[\int \frac{e^{-\kappa r}}{r} \left(\frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) dr \right] - \frac{e_i e_j}{\mu D} (\omega_i + \omega_j) \frac{\partial}{\partial x} \left[\int (1 + \kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) dr \right] \qquad \text{IV-9 bis}$$

$$- n_i n_j \sum_{v=1}^{t-1} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right)_a \right] \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{v!} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-v\kappa r}}{r^v} \right)$$

$$+ n_i n_j \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{t-1} \frac{t-1}{(t-1)!} \frac{\partial}{\partial x} \left[\int (1 + \kappa r) \frac{e^{-(t-1)\kappa r}}{r^t} (v_{ir} - v_{jr})\, dr \right]$$

Nous pouvons poser, par définition, des coefficients ${}^{u}_{t}A_{ji}$ et des fonctions ${}^{u}_{t}f(r)$ tels que :

$$\sum_{u} {}^{u}_{t}A_{ji}\ {}^{u}_{t}f(r) = \frac{n_i n_j\ X}{kT(\omega_i+\omega_j)} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^t (e_i\omega_i - e_j\omega_j) \frac{e^{-t\kappa r}}{r^t} \frac{1}{t!}$$

$$- \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \sum_{v=1}^{t-1} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{v!} \int \frac{e^{-v\kappa r}}{r^v} \left(e_i\omega_i \frac{\Delta_{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} - e_j\omega_j \frac{\Delta_{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right) dr$$

$$+ \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \sum_{v=1}^{t-1} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{(v-1)!} \int (1+\kappa r) \frac{e^{-v\kappa r}}{r^{v+1}} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{{}_{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right) - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{{}_{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right) \right] dr$$

$$- \frac{\kappa^2 e_i e_j}{\mu D k T} \int \frac{e^{-\kappa r}}{r} \left(\frac{{}_{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) dr + \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \int (1+\kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{{}_{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) dr$$

$$+ \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \sum_{v=1}^{t-1} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{{}_{t-v}\psi'_i}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{{}_{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right)_a \right] \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^v \frac{1}{v!} \frac{e^{-v\kappa r}}{r^v}$$

$$- \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{t-1} \frac{(t-1)}{(t-1)!} \int (1+\kappa r) \frac{e^{-(t-1)\kappa r}}{r^t} (v_{ir} - v_{jr})\, dr \qquad \text{IV-11}$$

Nous pouvons remarquer que les fonctions ${}^{u}_{t}f(r)$ ne dépendent que de l'indice t, ou des perturbations calculées lors des approximations précédentes. Ces fonctions sont donc indépendantes des perturbations d'ordre t.

La relation IV-9 bis s'écrira alors :

$$\Delta_t f'_{ji} + \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} (e_i\omega_i\ \Delta_t\psi'_j - e_j\omega_j\ \Delta_t\psi'_i) = \sum_{u} {}^{u}_{t}A_{ji} \frac{\partial}{\partial x} \left({}^{u}_{t}f(r) \right) \qquad \text{IV-12}$$

Nous obtenons ici une forme très simplifiée de l'équation de continuité pour un développement des calculs à l'ordre t.

L'équation de Poisson pour la perturbation du potentiel d'ordre t s'écrira :

$$\Delta_t\psi_j' = -\frac{4\pi}{Dn_j}\sum_{i=1}^{s} e_i\ {}_tf_{ji}' \qquad \text{IV-13}$$

Les perturbations du potentiel et de la fonction de distribution seront donc données par la résolution simultanée des équations différentielles données par les relations IV-12 et IV-13. Afin d'obtenir une équation différentielle relative à la seule perturbation du potentiel d'ordre t, nous devons éliminer la perturbation de la fonction de distribution dans la relation IV-12, en employant la relation IV-13.

En multipliant les deux membres de IV-12 par $-4\pi e_i/Dn_j$ et en sommant de i = 1 à s, nous obtenons :

$$-\frac{4\pi}{Dn_j}\sum_{i=1}^{s} e_i\ \Delta\ {}_tf_{ji}' - \frac{4\pi}{DkT}\sum_{i=1}^{s}\frac{n_i e_i}{\omega_i+\omega_j}\left(e_i\omega_i\Delta_t\psi_j' - e_j\omega_j\Delta_t\psi_i'\right) =$$

$$-\frac{4\pi}{Dn_j}\sum_{u}\sum_{i=1}^{s} e_i\ {}_t^uA_{ji}\ \frac{\partial}{\partial x}\left[{}_t^uf(r)\right] \qquad \text{IV-12 bis}$$

De l'équation de Poisson, on peut déduire la relation différentielle :

$$\Delta\Delta\ {}_t\psi_j' = -\frac{4\pi}{Dn_j}\sum_{i=1}^{s} e_i\ \Delta\ {}_tf_{ji}' \qquad \text{IV-14}$$

En portant ce résultat dans IV-12 bis, nous obtiendrons :

$$\Delta\Delta\ {}_t\psi_j' - \frac{4\pi}{DkT}\sum_{i=1}^{s}\frac{n_i e_i^2\omega_i}{\omega_i+\omega_j}\Delta_t\psi_j' + \frac{4\pi}{DkT}\sum_{i=1}^{s}\frac{n_i e_i e_j\omega_j}{\omega_i+\omega_j}\Delta\ {}_t\psi_i' =$$

$$-\frac{4\pi}{Dn_j}\sum_{u}\sum_{i=1}^{s} e_i\ {}_t^uA_{ji}\ \frac{\partial}{\partial x}\left({}_t^uf(r)\right) \qquad \text{IV-15}$$

- *Nous obtenons là une équation différentielle relative aux seules perturbations du potentiel. Nous devons donc résoudre cette équation différentielle et porter les résultats des perturbations du potentiel dans IV-12 et résoudre cette équation différentielle pour obtenir la perturbation de la fonction de distribution.*

Nous allons maintenant simplifier l'écriture de l'équation différentielle IV-15, afin d'en faciliter sa résolution.

L'équation de Poisson, multipliée par $e_i e_j$ et sommée de i = 1 à s, s'écrit :

$$\frac{4\pi}{DkT} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i e_j \Delta\, {}^t\psi'_i = -\frac{(4\pi)^2}{D^2 kT} e_j \sum_{i,j=1}^{s} e_i e_j\, {}^t f'_{ji}$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{(4\pi)^2}{D^2 kT} e_j \sum_{i,j=1}^{s} e_i e_j \left({}^t f'_{ji} + {}^t f'_{ij}\right) = 0 \qquad \text{IV-16}$$

En introduisant cette relation dans IV-15, nous obtenons :

$$\Delta\Delta\, {}^t\psi'_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_{i=1}^{s} \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\, {}^t\psi'_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_{i=1}^{s} \frac{n_i e_i e_j \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\, {}^t\psi'_i$$

$$= -\frac{4\pi}{Dn_j} \sum_{u} \sum_{i=1}^{s} e_i\, {}^u_t A_{ji} \frac{\partial}{\partial x} \left({}^u_t f(r) \right) \qquad \text{IV-17}$$

Introduisons alors les notations classiques utilisées par ONSAGER ([68]) :

$$\mu_i = \frac{n_i e_i^2}{\sum_{i=1}^{s} n_i e_i^2} \qquad \text{IV-18}$$

$$\overline{\omega} = \sum_{i=1}^{s} \mu_i \omega_i \qquad \text{IV-19}$$

$$t_i = \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\sum_{i=1}^{s} n_i e_i^2 \omega_i} = \frac{\mu_i \omega_i}{\overline{\omega}} \qquad \text{IV-20}$$

$$\Gamma_o = \sum_{i=1}^{s} n_i e_i^2 \qquad \text{IV-21}$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi \Gamma_o}{DkT} \qquad \text{IV-22}$$

En divisant la relation IV-17 par e_j et en introduisant les relations précédentes, nous obtenons :

$$\Delta\Delta \left(\frac{{}^t\psi'_j}{e_j} \right) - \kappa^2 \sum_{i=1}^{s} \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta \left(\frac{{}^t\psi'_j}{e_j} \right) - \kappa^2 \sum_{i=1}^{s} \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta \left(\frac{{}^t\psi'_i}{e_i} \right) =$$

$$- \frac{4\pi}{Dn_j e_j} \sum_u \sum_{i=1}^{s} e_i \, {}^u_t A_{ji} \frac{\partial}{\partial x} \left({}^u_t f(r) \right) \qquad \text{IV-23}$$

Toujours en utilisant le symbolisme employé par ONSAGER ([68]), nous introduirons une fonction :

$$d(\xi) = \sum_{i=1}^{s} \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_i + \xi} \qquad \text{IV-24}$$

et une matrice H ayant pour éléments :

$$h_{ji} = d(\omega_j) \, \delta_{ji} + \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_i + \omega_j} \qquad \text{IV-25}$$

$$\text{avec :} \quad \delta_{ji} = \begin{cases} 1 \text{ pour } j = i \\ 0 \text{ pour } j \neq i \end{cases} \qquad \text{IV-26}$$

La relation IV-23 s'écrira d'une manière plus condensée :

$$\Delta \left(\Delta \delta_{j\sigma} - \kappa^2 h_{j\sigma} \right) \left(\frac{{}^t\psi'_\sigma}{e_\sigma} \right) = - \frac{4\pi}{Dn_j e_j} \sum_u \sum_{i=1}^{s} e_i \, {}^u_t A_{ji} \frac{\partial}{\partial x} \left({}^u_t f(r) \right) \qquad \text{IV-27}$$

L'indice σ représentant une sommation à toutes les valeurs que peut prendre l'indice, soit de 1 à s pour s espèces ioniques.

Toujours avec le langage d'ONSAGER ([68]), nous introduirons de nouveaux paramètres, les uns spécifiques du mélange d'ions : α_p, N_p, q_p et Y_p ; les autres spécifiques de l'ion i dans le mélange considéré.

$$\alpha_p \sum_{i=1}^{s} \frac{t_i}{\omega_i^2 - \alpha_p^2} = 0 \qquad \text{IV-28}$$

$$\frac{1}{N_p^2} = \sum_{i=1}^{s} \frac{t_i \omega_i^2}{(\omega_i^2 - \alpha_p^2)^2} \qquad \text{IV-29}$$

$$q_p = \sum_{i=1}^{s} \frac{\bar{\omega} t_i \omega_i}{\omega_i^2 - \alpha_p^2} \qquad \text{IV-30}$$

$$X_i^p = \frac{N_p \omega_i}{\omega_i^2 - \alpha_p^2} \qquad \text{IV-31}$$

$$Y_p = t_\sigma X_\sigma^p \frac{t\psi'_\sigma}{e_\sigma} = \sum_{i=1}^{s} t_i X_i^p \frac{t\psi'_i}{e_i} \qquad \text{IV-32}$$

On voit que les valeurs de α_p, racines de IV-28, conditionnent les valeurs de tous les autres paramètres introduits ici.

En multipliant les deux membres de IV-27 par $t_j X_j^p$ et en sommant de j = 1 à s, nous obtenons :

$$\Delta(\Delta - \kappa^2 q_p)\ {}^tY_p = -\frac{4\pi}{D} \sum_u \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i {}^tA_{ji}^u}{n_j e_j} \frac{\partial}{\partial x} \left({}^u_t f(r) \right) \qquad \text{IV-33}$$

Nous pouvons établir la relation :

$$\sum_{p=1}^{s} t_i X_i^p X_j^p = \delta_{ji} \qquad \text{IV-34}$$

Soit en multipliant la relation IV-32 par X_j^p, en sommant de p = 1 à s et en employant la relation IV-34 :

$$\boxed{{}^t\psi'_j = e_j \sum_{p=1}^{s} X_j^p\ {}^tY_p} \qquad \text{IV-35}$$

La connaissance de la perturbation du potentiel passe donc par la connaissance de la fonction auxiliaire ${}_tY_p$. Nous pouvons simplifier l'écriture de IV-33 en posant :

$$ {}^u_tA_p \; {}^u_tf(r) = - \frac{4\pi}{D} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i \, {}^{u}_{t}A_{ji}}{n_j e_j} \; {}^u_tf(r) \qquad \text{IV-36} $$

Nous aurons alors :

$$ \boxed{ \Delta(\Delta - \kappa^2 q_p) \; {}_tY_p = \sum_u {}^u_tA_p \frac{\partial}{\partial x} \left({}^u_tf(r) \right) } \qquad \text{IV-37} $$

On notera le caractère de simplicité et de généralité de cette relation valable, quel que soit l'ordre t du développement choisi.

Des relations IV-11 et IV-36, on peut obtenir un commencement d'exécution du calcul des fonctions f(r) qui seront nécessaires ultérieurement, à savoir :

$$
\begin{aligned}
\sum_u {}^u_tA_p \; {}^u_tf(r) &= - \frac{\kappa^2 X}{(\mu DkT)^t} \frac{(-1)^t}{t!} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i^{t-1} e_j^{t-1} (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{\omega_i + \omega_j} \frac{e^{-t\kappa r}}{r^t} \\
&+ \kappa^2 \sum_{v=1}^{t-1} \frac{(-1)^v}{v!\,(\mu DkT)^v} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i^{v-1} e_j^{v-1}}{\omega_i + \omega_j} \int \left(e_i\omega_i \frac{\Delta_{t-v}\psi_j'}{\cos\theta} - e_j\omega_j \frac{\Delta_{t-v}\psi_i'}{\cos\theta} \right) \frac{e^{-v\kappa r}}{r^v} \, dr \\
&- \kappa^2 \sum_{v=1}^{t-1} \frac{(-1)^v}{(v-1)!\,(\mu DkT)^v} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i^{v-1} e_j^{v-1}}{\omega_i + \omega_j} \int \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{t-v\psi_j'}{\cos\theta} \right) - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{t-v\psi_i'}{\cos\theta} \right) \right] (1 + \kappa r) \frac{e^{-v\kappa r}}{r^{v+1}} \, dr \\
&- \kappa^2 \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\mu D n_i n_j} (1 + \kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r^2} \left(\frac{t-1 f_{ji}'}{\cos\theta} \right) - 2\kappa^2 \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\mu D n_i n_j} \int \left(\frac{t-1 f_{ji}'}{\cos\theta} \right) (1 + \kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r^3} \, dr \\
&- \kappa^2 \sum_{v=1}^{t-1} \frac{(-1)^v}{v!\,(\mu DkT)^v} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i^{v-1} e_j^{\gamma-1}}{\omega_i + \omega_j} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{t-v\psi_i'}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{t-v\psi_j'}{\cos\theta} \right)_a \right] \frac{e^{-v\kappa r}}{r^v} \\
&+ \kappa^2 \frac{(-1)^{t-1}(t-1)}{(\mu DkT)^{t-1}(t-1)!} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i^{t-2} e_j^{t-2}}{\omega_i + \omega_j} \int (v_{ir} - v_{jr}) (1 + \kappa r) \frac{e^{-(t-1)\kappa r}}{r^t} \, dr
\end{aligned}
\qquad \text{IV-38}
$$

Nous sommes donc parvenu à établir un système d'équations différentielles tout à fait général, valable quel que soit l'ordre d'approximation t auquel nous arrêterons ultérieurement le développement.

Considérons maintenant les conditions aux limites pour la contribution de la perturbation du potentiel et de la fonction de distribution à l'ordre t.

Les relations III-1, III-2, III-10 et III-11 s'écriront :

$$\left(\frac{\partial\, {}^t\psi_j'}{\partial r} \right)_{\theta\, r\to\infty} = 0 \qquad \text{IV-39}$$

$$\lim_{r\to\infty} \left({}^t\psi_j' \right) = 0 \qquad \text{IV-40}$$

$$\left[r \left(\frac{\partial\, {}^t\psi_j'}{\partial r} \right)_\theta - {}^t\psi_j' \right]_{r=a} = 0 \qquad \text{IV-41}$$

$$\lim_{r\to\infty} \left({}^t f_{ji}' \right) = 0 \qquad \text{IV-42}$$

La dernière condition aux limites, condition hydrodynamique (III-15) s'écrira :

$$ {}^t Z(a) = 0 \qquad \text{IV-43}$$

D'après III-17 et après développement à l'ordre t, cette relation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{{}^t f_{ji}'}{\cos\theta} \right)_a = - \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr}\left(\frac{{}^t\psi_j'}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr}\left(\frac{{}^t\psi_i'}{\cos\theta} \right)_a \right] - {}^t g_{ji}(a) \qquad \text{IV-44}$$

Avec :

$$\begin{aligned}
{}^t g_{ji}(a) = & - \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \sum_{v=1}^{t-1} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu DkT} \right)^{t-v} \frac{e^{-(t-v)\,\kappa a}}{(t-v)!\, a^{t-v}} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr}\left(\frac{{}^v\psi_j'}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr}\left(\frac{{}^v\psi_i'}{\cos\theta} \right)_a \right] \\
& - \frac{n_i n_j (e_i\omega_i - e_j\omega_j) X}{kT(\omega_i+\omega_j)} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu DkT} \right)^{t-1} \frac{e^{-(t-1)\,\kappa a}}{(t-1)!\, a^{t-1}} - \frac{{}^{t-1}f_{ji}'(a)}{\cos\theta} \frac{e_i e_j}{\mu DkT} (1+\kappa a) \frac{e^{-\kappa a}}{a^2} \\
& + \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \sum_{v=1}^{t-1} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu DkT} \right)^{t-v-1} \frac{e^{-(t-v-1)\,\kappa a}}{(t-v-1)!\, a^{t-v-1}} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr}\left(\frac{{}^v\psi_i'}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr}\left(\frac{{}^v\psi_j'}{\cos\theta} \right)_a \right] \\
& - \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu DkT} \right)^{t-2} \frac{e^{-(t-2)\,\kappa a}}{(t-2)!\, a^{t-2}} (v_{ia} - v_{ja})
\end{aligned} \qquad \text{IV-45}$$

En résumé, on a là le moyen d'accéder aux contributions d'ordre t, ${}_t\psi'_j$ et ${}_tf'_{ji}$ des perturbations du potentiel ψ'_j et de la fonction de distribution f'_{ji}.

On voit que le calcul de ces perturbations nécessite :

1/ - La résolution des équations différentielles IV-37 pour le potentiel et IV-12 pour la fonction de distribution.

2/ - La connaissance des contributions d'ordre t-1 (${}_{t-1}f'_{ji}$) à la perturbation de la fonction de distribution f'_{ji}.

3/ - La connaissance des contributions d'ordre t-v, avec $1 < v < t-1$, à la perturbation du potentiel.

Ces dernières grandeurs proviendront donc des développements antérieurs à l'ordre t qu'il est indispensable d'effectuer.

L'obtention d'une relation de récurrence nous a paru présenter de très grosses difficultés, c'est pourquoi nous n'avons pas établi une telle relation.

Le problème qui va être abordé maintenant est celui de la résolution de l'équation différentielle IV-37, car la connaissance de ses solutions est nécessaire à la résolution de l'équation différentielle IV-12.

V - MÉTHODE MATHÉMATIQUE GÉNÉRALE DE RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE DONNANT LA PERTURBATION DU POTENTIEL

Le calcul de la perturbation du potentiel, pour un ordre t, passe par la résolution de l'équation différentielle IV-37. Nous pouvons remarquer que le premier membre de cette relation reste le même à l'indice t près. Il en est de même pour le deuxième membre. Nous allons donc, dans un premier temps, chercher la solution générale de cette équation différentielle $\psi_j^!$ en fonction de la fonction f(r). Dans un deuxième temps, nous calculerons les constantes d'intégration à l'aide des conditions aux limites. Nous pourrons alors calculer la perturbation du champ et ce, en fonction de f(r) que nous n'aurons plus qu'à remplacer par sa valeur pour obtenir les résultats des différents ordres d'approximation.

A - SOLUTION GENERALE DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE

Nous avons à résoudre une équation différentielle du type :

$$\Delta(\Delta - \kappa^2 q_p) Y_p = A_p \frac{\partial}{\partial x} \left(f(r) \right) \qquad V\text{-}1$$

Nous avons ici volontairement omis les indices t et u, ainsi que la sommation par rapport à u, de façon à soulager l'écriture, cette omission ne changeant rien au résultat.

Nous avons d'autre part :

$$\psi_j^! = e_j \sum_{p=1}^{s} X_j^p Y_p \qquad V\text{-}2$$

et $$Y_p = \sum_{j=1}^{s} t_j \, X_j^p \, \frac{\psi'_j}{e_j} \qquad \text{V-3}$$

La relation V-3 montre que Y_p ne dépend pas explicitement de j. C'est une variable propre, spécifique de la solution trouvée, fonction de r et de θ, comme le montre la relation V-2.

Pour résoudre l'équation V-1, nous avons choisi d'utiliser la méthode des transformées de LAPLACE ([87], [88]).

Nous pouvons faire le changement de fonction :

$$Y_p = \frac{\partial}{\partial x} (u_p)_{z,y} \qquad \text{V-4}$$

Les opérateurs $\partial/\partial x$ et Δ pouvant permuter, l'équation V-1 pourra s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\Delta(\Delta - \kappa^2 q_p) \, u_p \right]_{y,z} = \frac{\partial}{\partial x} \left[A_p \, f(r) \right]_{y,z} \qquad \text{V-5}$$

Y_p, de par sa définition, est égale au quotient d'un potentiel par une charge. On a donc $Y_p(r, \theta)$ de la forme :

$$Y_p(r, \theta) = \cos \theta \, \phi_p(r) \qquad \text{V-6}$$

Si nous faisons le changement de fonction :

$$u_p(r) = \int \phi_p(r) \, dr \qquad \text{V-7}$$

Nous pouvons poser :

$$\Delta(\Delta - \kappa^2 q_p) \, u_p(r) = h_p(r) \qquad \text{V-8}$$

puisque nous avons :

$$Y_p = \cos \theta \, \phi_p(r) = \frac{\partial}{\partial x} \left[u_p(r) \right] \qquad \text{V-9}$$

nous aurons donc :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[h_p(r) \right]_{y,z} = \frac{\partial}{\partial x} \left[A_p \, f(r) \right]_{y,z} \qquad \text{V-10}$$

ou encore :

$$\cos\theta \frac{dh_p(r)}{dr} = \cos\theta A_p \frac{df(r)}{dr}$$

relation qui peut encore s'écrire :

$$\frac{dh_p(r)}{dr} = A_p \frac{df(r)}{dr} \qquad \text{V-11}$$

En intégrant par rapport à r, nous obtenons :

$$h_p(r) = A_p f(r) + b \qquad \text{V-12}$$

où b est une constante d'intégration (par rapport à r)

La relation V-8 pourra encore s'écrire :

$$\Delta(\Delta - \kappa^2 q_p) u_p(r) = A_p f(r) + b \qquad \text{V-13}$$

Nous pouvons faire un nouveau changement de fonction :

$$v_p(r) = \Delta u_p(r) - \kappa^2 q_p u_p(r) \qquad \text{V-14}$$

La relation V-13 s'écrira plus simplement :

$$\Delta v_p(r) = A_p f(r) + b \qquad \text{V-15}$$

ou encore :

$$\frac{d^2 v_p(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dv_p(r)}{dr} = A_p f(r) + b \qquad \text{V-16}$$

Si l'on fait le changement de fonction :

$$v_p(r) = \frac{t_p(r)}{r} \qquad \text{V-17}$$

On obtient :

$$\frac{d^2 t_p(r)}{dr^2} = A_p rf(r) + br \qquad \text{V-18}$$

La transformée de Laplace de cette relation s'écrit :

$$\alpha + \beta s + s^2\, T_p(s) = A_p \mathcal{L}\, rf(r) + \frac{b}{s^2} \qquad \text{V-19}$$

s étant la variable symbolique

α et β étant des constantes

$T_p(s)$ étant la transformée de Laplace de la fonction concrète $t_p(r)$

$$T_p(s) = \mathcal{L}\, t_p(r)$$

D'autre part, la relation V-14 peut s'écrire :

$$\frac{d^2 u_p}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{du_p}{dr} - \kappa^2 q_p\, u_p = v_p \qquad \text{V-20}$$

Si nous faisons le changement de fonction :

$$u_p = \frac{l_p(r)}{r} \qquad \text{V-21}$$

Nous aurons, pour la relation V-20 :

$$\frac{d^2 l_p}{dr^2} - \kappa^2 q_p\, l_p = t_p \qquad \text{V-22}$$

Si nous prenons la transformée de Laplace de cette relation, nous obtenons :

$$\alpha' + \beta' s + (s^2 - \kappa^2 q_p)\, L_p(s) = T_p(s) \qquad \text{V-23}$$

α' et β' étant des constantes

$$L_p(s) = \mathcal{L}\, l_p(r)$$

A partir des relations V-19 et V-23, nous obtenons :

$$L_p(s) = A_p \frac{\mathcal{L}\, rf(r)}{s^2(s^2 - \kappa^2 q_p)} + \frac{b}{s^4(s^2 - \kappa^2 q_p)} - \frac{\alpha}{s^2(s^2 - \kappa^2 q_p)}$$

$$- \frac{\beta}{s(s^2 - \kappa^2 q_p} - \frac{\alpha'}{s^2 - \kappa^2 q_p} - \frac{\beta' s}{s^2 - \kappa^2 q_p} \qquad \text{V-24}$$

En prenant la transformée inverse de cette relation et en employant la relation V-21, nous obtenons :

$$u_p(r) = A_p \frac{1}{r} \left|\begin{matrix}-1 \\ - \end{matrix}\right. \frac{\mathcal{L}\, rf(r)}{s^2(s^2-\kappa^2 q_p)} + A'_1 \frac{e^{q_p^{1/2}\kappa r}}{r} + A'_2 \frac{e^{-q_p^{1/2}\kappa r}}{r} + A'_3 r^2 + A'_4 + \frac{A'_5}{r} \qquad \text{V-25}$$

Avec :

$$A'_1 = - \frac{(\beta'\kappa^5 q_p^{5/2} + \alpha'\kappa^4 q_p^2 + \beta\kappa^3 q_p^{3/2} + \alpha\kappa^2 q_p - b)}{2\kappa^5 q_p^{5/2}}$$

$$A'_2 = - \frac{(\beta'\kappa^5 q_p^{5/2} - \alpha'\kappa^4 q_p^2 + \beta\kappa^3 q_p^{3/2} - \alpha\kappa^2 q_p + b)}{2\kappa^5 q_p^{5/2}}$$

$$A'_3 = - \frac{b}{6\kappa^2 q_p}$$

$$A'_4 = - \frac{b + \alpha\kappa^2 q_p}{\kappa^4 q_p^2}$$

$$A'_5 = \frac{\beta}{\kappa^2 q_p}$$

Il nous faut maintenant calculer le terme :

$$\left|\begin{matrix}-1 \\ - \end{matrix}\right. \frac{\mathcal{L}\, rf(r)}{s^2(s^2-\kappa^2 q_p)}$$

Nous pouvons poser :

$$\mathcal{L}\, rf(r) = G(s) \qquad \text{V-26}$$

Soit alors :

$$\frac{\mathcal{L}\, rf(r)}{s^2(s^2-\kappa^2 q_p)} = \frac{1}{\kappa^2 q_p}\frac{G(s)}{s^2-\kappa^2 q_p} - \frac{1}{\kappa^2 q_p}\frac{G(s)}{s^2} \qquad \text{V-27}$$

et

$$\frac{G(s)}{s^2-\kappa^2 q_p} = \frac{1}{2\kappa q_p^{1/2}}\left[\frac{G(s)}{s-\kappa q_p^{1/2}} - \frac{G(s)}{s+\kappa q_p^{1/2}}\right] \qquad \text{V-28}$$

On a d'autre part les transformées inverses suivantes :

$$\mathcal{L}^{-1}\frac{G(s)}{s^2} = \iint rf(r)\,dr^2 + Cr + D \qquad \text{V-29}$$

$$\mathcal{L}^{-1}\frac{G(s)}{s-\kappa q_p^{1/2}} = e^{q_p^{1/2}\kappa r}\int e^{-q_p^{1/2}\kappa r} rf(r)dr + Ae^{q_p^{1/2}\kappa r} \qquad \text{V-30}$$

$$\mathcal{L}^{-1}\frac{G(s)}{s+\kappa q_p^{1/2}} = e^{-q_p^{1/2}\kappa r}\int e^{q_p^{1/2}\kappa r} rf(r)dr + Be^{-q_p^{1/2}\kappa r} \qquad \text{V-31}$$

La relation V-25 peut alors s'écrire :

$$u_p(r) = A_1\frac{e^{q_p^{1/2}\kappa r}}{r} + A_2\frac{e^{-q_p^{1/2}\kappa r}}{r} + A_3 r^2 + A_4 + \frac{A_5}{r} - \frac{A_p}{\kappa^2 q_p}\frac{1}{r}\iint rf(r)dr^2 + \frac{A_p}{2\kappa^2 q_p^{3/2}}\left[\frac{e^{q_p^{1/2}\kappa r}}{r}\int e^{-q_p^{1/2}\kappa r} rf(r)dr - \frac{e^{-q_p^{1/2}\kappa r}}{r}\int e^{q_p^{1/2}\kappa r} rf(r)dr\right] \qquad \text{V-32}$$

Avec :

$$A_1 = A_1' + \frac{A\,A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \qquad A_2 = A_2' - \frac{B\,A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \qquad A_3 = A_3' \qquad A_4 = A_4' - \frac{C\,A_p}{\kappa^2 q_p} \qquad A_5 = A_5' - \frac{D\,A_p}{\kappa^2 q_p}$$

Pour Y_p, nous aurons alors, d'après V-8 :

$$Y_p = \frac{\partial}{\partial x}\left[\begin{array}{l} \dfrac{e^{q_p^{1/2}\kappa r}}{r}\left\{A_1 + \dfrac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}}\int e^{-q_p^{1/2}\kappa r} rf(r)dr\right\} - \dfrac{A_p}{\kappa^2 q_p}\dfrac{1}{r}\iint rf(r)dr^2 \\ + \dfrac{e^{-q_p^{1/2}\kappa r}}{r}\left\{A_2 - \dfrac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}}\int e^{q_p^{1/2}\kappa r} rf(r)\,dr\right\} + A_3 r^2 + A_4 + \dfrac{A_5}{r} \end{array}\right] \qquad \text{V-33}$$

Grâce à V-2, nous obtiendrons alors pour la perturbation du potentiel :

$$\psi_j' = -e_j \cos\theta \sum_{p=1}^{s} X_j^p \left[\begin{array}{l} (1 - q_p^{1/2}\kappa r)\, \dfrac{e^{q_p^{1/2}\kappa r}}{r^2} \left\{ A_1 + \dfrac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \int e^{-q_p^{1/2}\kappa r}\, rf(r)dr \right\} - 2A_3 r \\ + (1 + q_p^{1/2}\kappa r)\, \dfrac{e^{-q_p^{1/2}\kappa r}}{r^2} \left\{ A_2 - \dfrac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \int e^{q_p^{1/2}\kappa r}\, rf(r)dr \right\} + \dfrac{A_5}{r^2} + \dfrac{A_p}{\kappa^2 q_p} \dfrac{1}{r^2} \int r^2 f(r)dr \end{array} \right] \qquad \text{V-34}$$

Nous obtenons donc, pour la perturbation du potentiel, une relation générale ne dépendant que de la fonction f(r) et de quatre constantes d'intégration A_1, A_2, A_3 et A_5 que nous devrons déterminer à l'aide des conditions aux limites.

Nous pouvons remarquer que Y_p ne dépendant pas explicitement de l'indice j, les constantes d'intégration A_1, A_2, A_3 et A_5 seront donc indépendantes de cet indice.

B - CALCUL DES CONSTANTES D'INTEGRATION

Nous allons tout d'abord établir une relation qui nous sera utile dans la détermination des constantes d'intégration. Considérons l'expression :

$$\sum_{p=1}^{s} X_j^p \, ({}_\alpha A_p - F_p) = B_j \qquad \text{V-35}$$

où :

α est un indice quelconque indépendant de j et de p.

F_p est une fonction quelconque dépendant entre autre de p, mais indépendante de j.

${}_\alpha A_p$ est une fonction quelconque obéissant aux mêmes conditions que F_p.

B_j est une fonction quelconque dépendant de j (cette fonction peut, cependant, être identiquement nulle).

D'après ONSAGER ([68]), on a la relation :

$$\sum_{j=1}^{s} t_j \, X_j^p \, X_j^\ell = \delta_{p\ell} \qquad \text{avec} \qquad \delta_{p\ell} = \begin{cases} 0 \text{ si } p \neq \ell \\ 1 \text{ si } p = \ell \end{cases} \qquad \text{V-36}$$

En multipliant les deux membres de V-35 par $t_j X_j^\ell$ et en sommant de j = 1 à s, nous obtenons :

$$\sum_{j=1}^{s} t_j \, X_j^\ell \sum_{p=1}^{s} X_j^p \, ({}_\alpha A_p - F_p) = \sum_{j=1}^{s} t_j \, X_j^\ell \, B_j$$

ou encore :

$$\sum_{p=1}^{s} ({}_{\alpha}A_p - F_p) \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^{\ell} X_j^{p} = \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^{\ell} B_j$$

En employant V-36, nous aurons :

$$\sum_{p=1}^{s} ({}_{\alpha}A_p - F_p)\, \delta_{p\ell} = \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^{\ell} B_j$$

relation qui s'écrit encore :

$${}_{\alpha}A_{\ell} - F_{\ell} = \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^{\ell} B_j \text{ et ceci quel que soit l'indice } \ell.$$

Nous aurons donc :

$$\sum_{p=1}^{s} X_j^{p} ({}_{\alpha}A_p - F_p) = B_j \quad \Longrightarrow \quad {}_{\alpha}A_p - F_p = \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^{p} B_j \qquad \text{V-37}$$

Cette importante relation nous permettra donc d'éliminer la sommation par rapport à p dans les relations obtenues par l'application des conditions aux limites, nous pourrons alors obtenir plus facilement les constantes d'intégration.

Nous allons maintenant calculer les constantes d'intégration.

A partir des relations IV-39, IV-40, IV-42 et en employant la relation V-37, nous obtenons :

$$A_1 = -\frac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \underset{r \to \infty}{\text{limite}} \left(\int e^{-q_p^{1/2} \kappa r} \, rf(r)dr \right) \qquad \text{V-38}$$

$$A_3 = \frac{A_p}{2\kappa^2 q_p} \underset{r \to \infty}{\text{limite}} \left(\frac{1}{r^3} \int r^2 f(r)dr \right) \qquad \text{V-39}$$

Toutefois, ces expressions imposent la relation suivante :

$$\underset{r \to \infty}{\text{limite}} \left(\frac{e^{-q_p^{1/2}\kappa r}}{r} \int e^{q_p^{1/2}\kappa r} \, rf(r)dr \right) = \frac{3}{\kappa q_p^{1/2}} \underset{r \to \infty}{\text{limite}} \left(\frac{1}{r^3} \int r^2 f(r)dr \right) \quad \text{V-40}$$

La condition aux limites donnée par la relation IV-41 s'écrira :

$$(1-q_p^{1/2}\kappa a+q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}) \, e^{q_p^{1/2}\kappa a} \left(A_1 + \frac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \int^a e^{-q_p^{1/2}\kappa r} \, rf(r)dr \right)$$

$$+ (1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}) \, e^{-q_p^{1/2}\kappa a} \left(A_2 - \frac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \int^a e^{q_p^{1/2}\kappa r} \, rf(r)dr \right) \quad \text{V-41}$$

$$+ A_5 + \frac{A_p}{\kappa^2 q_p} \int^a r^2 f(r)dr = 0$$

D'après les relations V-2 et IV-16, nous pouvons écrire :

$$\sum_{j=1}^{s} n_j e_j^2 \sum_{p=1}^{s} X_j^p \, \Delta Y_p = 0 \quad \text{V-42}$$

Nous en déduisons donc :

$$(\Delta Y_p)_{p=1} = 0 \quad \text{V-43}$$

Or, nous pouvons établir la relation :

$$\left(A_p f(r)\right)_{p=1} = 0 \quad \text{V-44}$$

d'où :

$$(Y_p)_{p=1} = 0 \quad \text{V-45}$$

On pourra donc remplacer la relation V-2 par la relation :

$$\boxed{\psi_j' = e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \, Y_p} \quad \text{V-46}$$

D'après IV-44, la condition aux limites hydrodynamique s'écrit :

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)_a = -\frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)}\left[e_i\omega_i\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta}\right)_a - e_j\omega_j\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right)_a\right] - g_{ji}(a) \qquad \text{V-47}$$

En multipliant les deux membres de cette relation par $-(4\pi e_i)/(Dn_j)$, en sommant de i = 1 à s et en employant l'équation de Poisson, nous obtenons :

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{\Delta\psi'_j}{\cos\theta}\right)_a = \frac{4\pi}{D\,n_j}\sum_{i=1}^{s} e_i g_{ji}(a) + \kappa^2\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{e_i(\omega_i+\omega_j)}\left[e_i\omega_i\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta}\right)_a - e_j\omega_j\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right)_a\right] \qquad \text{V-48}$$

Or, d'après ONSAGER ([68]), on a :

$$t_i X_i^p = \frac{N_p q_p}{\bar{\omega}}\,, \qquad \sum_{i=1}^{s}\mu_i X_i^p = 0 \quad \text{pour } p \neq 1$$

A partir de ces relations et de V-45, la relation V-48 s'écrira :

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{\Delta\psi'_j}{\cos\theta}\right)_a = \frac{4\pi}{D\,n_j}\sum_{i=1}^{s} e_i g_{ji}(a) + e_j\sum_{p=2}^{s} X_j^p\frac{d}{dr}\left(\frac{\kappa^2 q_p Y_p}{\cos\theta}\right)_a \qquad \text{V-49}$$

Or, nous pouvons écrire :

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{\Delta\psi'_j}{\cos\theta}\right)_a = \left(\frac{d^3}{dr^3} + \frac{2}{r}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{4}{r^3}\frac{d}{dr} + \frac{4}{r^3}\times\right)_a e_j\sum_{p=2}^{s} X_j^p\left\{\frac{Y_p}{\cos\theta}\right\} \qquad \text{V-50}$$

La relation V-49 s'écrira alors :

$$\sum_{p=2}^{s}\kappa^2 q_p X_j^p\left(2A_3 + \frac{2A_5}{a^3} + \frac{2A_p}{\kappa^2 q_p}\frac{1}{a^3}\int^a r^2 f(r)dr - \frac{A_p}{\kappa^2 q_p}f(a)\right) = -\frac{4\pi}{Dn_j e_j}\sum_{i=1}^{s} e_i g_{ji}(a) \qquad \text{V-51}$$

D'après V-37, cette relation se met sous la forme :

$$2A_3 + \frac{2A_5}{a^3} + \frac{2A_p}{\kappa^2 q_p}\frac{1}{a^3}\int^a r^2 f(r)dr - \frac{A_p}{\kappa^2 q_p}f(a) = -\frac{4\pi}{D}\frac{1}{\kappa^2 q_p}\sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{e_i g_{ji}(a)}{n_j e_j} \qquad \text{V-52}$$

D'où l'on tire la valeur de la constante A_5 :

$$A_5 = - \frac{A_p}{\kappa^2 q_p} \int^a r^2 f(r)dr + \frac{a^3}{2} \frac{A_p}{\kappa^2 q_p} f(a) - \frac{a^3 A_p}{2\kappa^2 q_p} \underset{r \to \infty}{\text{limite}} \left(\frac{1}{r^3} \int r^2 f(r)dr \right) - \frac{4\pi}{D} \frac{a^3}{2\kappa^2 q_p} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i g_{ji}(a)}{n_j e_j} \qquad \text{V-53}$$

En reportant les valeurs de A_1, A_3 et A_5 dans V-41, nous obtenons alors pour la constante A_2 :

$$A_2 = \frac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \int^a e^{q_p^{1/2}\kappa r} r f(r)dr - \frac{(1 - q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3})}{(1 + q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3})} \frac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} e^{2q_p^{1/2}\kappa a} \int_{\infty}^{a} e^{-q_p^{1/2}\kappa r} r f(r)dr$$

$$- \frac{\frac{a^3 A_p}{2\kappa^2 q_p} f(a) - \frac{4\pi}{D} \frac{a^3}{2\kappa^2 q_p} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i g_{ji}(a)}{n_j e_j} - \frac{a^3 A_p}{2\kappa^2 q_p} \underset{r \to \infty}{\text{limite}} \left(\frac{1}{r^3} \int r^2 f(r)dr \right)}{(1 + q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3})} e^{q_p^{1/2}\kappa a} \qquad \text{V-54}$$

Connaissant l'expression de la perturbation du potentiel, ainsi que les constantes d'intégration, nous sommes donc maintenant en mesure de calculer la perturbation du champ.

C - PERTURBATION DU CHAMP

Pour la perturbation du champ, nous aurons :

$$\Delta X_j = - \left(\frac{\partial \psi_j'}{\partial x} \right)_{r=a} \qquad \text{V-55}$$

Or, d'après V-34, ψ_j' peut se mettre sous la forme :

$$\psi_j' = - e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \times H_p(r) \qquad \text{V-56}$$

Nous aurons donc : $$\frac{\partial \psi_j'}{\partial x} = - e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \left[H_p(r) + \frac{x^2}{r} \frac{dH_p(r)}{dr} \right] \qquad \text{V-57}$$

Or, la condition aux limites donnée par IV-41 peut encore s'écrire :

$$\left[r \frac{\partial \psi_j'}{\partial r} - \psi_j' \right]_{r=a} = - e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \left[rx \frac{dH_p(r)}{dr} \right]_{r=a} = 0$$

Nous en déduirons donc : $$\left[\frac{dH_p(r)}{dr} \right]_{r=a} \qquad \text{V-58}$$

Nous aurons donc pour la perturbation du champ :

$$\Delta X_j = e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p H_p(a) \qquad \text{V-59}$$

Cette relation peut encore s'écrire :

$$\Delta X_j = e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \left[\begin{array}{l} (1-q_p^{1/2}\kappa a) \dfrac{e^{q_p^{1/2}\kappa a}}{a^3} \left\{ A_1 + \dfrac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \int^a e^{-q_p^{1/2}\kappa r} rf(r)dr \right\} + \dfrac{A_p}{\kappa^2 q_p} \dfrac{1}{a^3} \int^a r^2 f(r)dr \\ + (1+q_p^{1/2}\kappa a) \dfrac{e^{-q_p^{1/2}\kappa a}}{a^3} \left\{ A_2 - \dfrac{A_p}{2\kappa^3 q_p^{3/2}} \int^a e^{q_p^{1/2}\kappa r} rf(r)dr \right\} - 2A_3 + \dfrac{A_5}{a^3} \end{array} \right] \qquad \text{V-60}$$

En portant les expressions de A_1, A_2, A_3 et A_5 dans cette expression, nous obtenons :

$$\Delta X_j = - \frac{e_j}{3} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \frac{e^{q_p^{1/2}\kappa a} \int_{\infty}^{a} e^{-q_p^{1/2}\kappa r} A_p rf(r)dr + \dfrac{3A_p}{\kappa^2 q_p} \left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p \dfrac{\kappa^2 a^2}{3} \right) \operatorname{limite}_{r \to \infty} \left\{ \dfrac{1}{r^3} \int r^2 f(r)dr \right\} - \dfrac{a^2}{2} A_p f(a)}{1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p \dfrac{\kappa^2 a^2}{3}}$$

$$- e_j \frac{\kappa^2 a^2}{6} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i g_{ji}(a) kT}{n_i n_j e_i e_j} \frac{1}{1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p \dfrac{\kappa^2 a^2}{3}} \qquad \text{V-61}$$

Nous avons donc établi, pour la perturbation du potentiel et pour la perturbation du champ, une expression générale qui ne dépend que de la fonction f(r) considérée. La fonction f(r) dépendant des perturbations de la fonction de distribution de l'ordre précédent.
Il nous reste donc maintenant à établir une expression générale donnant la perturbation de la fonction de distribution. C'est ce que nous allons établir dans le chapitre suivant.

VI - CALCUL DE LA PERTURBATION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION

L'équation différentielle de départ du calcul de la perturbation de la fonction de distribution est donnée par la relation IV-12, à savoir :

$$\Delta f'_{ji} + \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} (e_i\omega_i\Delta\psi'_j - e_j\omega_j\Delta\psi'_i) = A_{ji} \frac{\partial}{\partial x} [\, f(r) \,] \qquad \text{VI-1}$$

Ainsi que nous l'avons fait dans le chapitre précédent, nous avons volontairement omis l'indice t et la sommation par rapport à u, afin de soulager l'écriture.

ψ'_j et ψ'_i sont des fonctions connues, puisque ayant été déterminées au chapitre précédent.

Par définition, nous pouvons poser :

$$U'_{ji} = f'_{ji} + \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} (e_i\omega_i\psi'_j - e_j\omega_j\psi'_i) \qquad \text{VI-2}$$

La relation VI-1 s'écrira alors plus simplement :

$$\Delta U'_{ji} = A_{ji} \frac{\partial}{\partial x} [\, f(r) \,] \qquad \text{VI-3}$$

f'_{ji}, ψ'_j et ψ'_i étant des fonctions de r et θ de la forme $P(r)\cos\theta$, nous pouvons faire le changement de fonction :

$$U'_{ji} = \frac{\partial}{\partial x} \left(V'_{ji}(r) \right)_{y,z} \qquad \text{VI-4}$$

Les opérateurs Δ et $\partial/\partial x$ pouvant permuter, nous aurons :

$$\frac{\partial}{\partial x} (\Delta V'_{ji})_{y,z} = A_{ji} \frac{\partial}{\partial x} \left(f(r) \right)_{y,z} \qquad \text{VI-5}$$

D'après ce que nous avons établi au chapitre précédent, la relation VI-5 s'écrira :

$$\Delta V'_{ji} = A_{ji}\, f(r) + A \qquad \text{VI-6}$$

A étant une constante d'intégration.

La relation précédente pourra encore s'écrire :

$$\frac{d^2V'_{ji}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dV'_{ji}}{dr} = A_{ji}\, f(r) + A \qquad \text{VI-7}$$

En faisant le changement de fonction :

$$V'_{ji} = \frac{T'_{ji}}{r} \qquad \text{VI-8}$$

La relation VI-7 s'écrira :

$$\frac{d^2T'_{ji}}{dr^2} = A_{ji}\, rf(r) + Ar \qquad \text{VI-9}$$

La solution générale d'une telle équation différentielle est donnée par la relation :

$$T'_{ji} = A_{ji} \iint rf(r)dr^2 + \frac{A}{6} r^3 + Br + C \qquad \text{VI-10}$$

B et C étant des constantes d'intégration.

Nous obtiendrons pour V'_{ji} :

$$V'_{ji} = A_{ji} \frac{1}{r} \iint rf(r)dr^2 + \frac{A}{6} r^2 + B + \frac{C}{r} \qquad \text{VI-11}$$

D'après VI-4, nous aurons pour U'_{ji} :

$$U'_{ji} = \cos\theta \left(A_{ji} \frac{1}{r^2} \int r^2 f(r)dr + \frac{A}{3} r - \frac{C}{r^2} \right) \qquad \text{VI-12}$$

D'où l'expression de la perturbation de la fonction de distribution :

$$f'_{ji} = -\frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} (e_i\omega_i\psi'_j - e_j\omega_j\psi'_i) + \cos\theta \left(A_{ji} \frac{1}{r^2} \int r^2 f(r)dr + \frac{A}{3} - \frac{C}{r^2} \right)$$

VI-13

Les constantes d'intégration A et C étant déterminées à l'aide des conditions aux limites.

Conditions aux limites et calcul des constantes d'intégration

La première condition aux limites, donnée par IV-42, exprime le fait que la perturbation de la fonction de distribution s'annule à très grande distance de l'ion central.

$$\lim_{r \to \infty} (f'_{ji}) = 0 \qquad \text{VI-14}$$

Or, d'après IV-40, nous avons :

$$\lim_{r \to \infty} (\psi'_j) = 0 \qquad \text{VI-15}$$

En tenant compte de VI-15, la relation VI-14 devient :

$$\lim_{r \to \infty} \left(A_{ji} \frac{1}{r^2} \int r^2 f(r) dr + \frac{A}{3} r - \frac{C}{r^2} \right) = 0 \qquad \text{VI-16}$$

C étant une constante, nous avons :

$$\lim_{r \to \infty} \left(\frac{C}{r^2} \right) = 0 \qquad \text{VI-17}$$

Nous en déduisons :

$$\boxed{\frac{A}{3} = - A_{ji} \lim_{r \to \infty} \left(\frac{1}{r^3} \int r^2 f(r) dr \right)} \qquad \text{VI-18}$$

La constante C sera obtenue à l'aide de la condition aux limites hydrodynamique (relation IV-44). En introduisant la définition de U'_{ji} dans cette relation, nous obtenons :

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{U'_{ji}}{\cos \theta} \right)_a = - g_{ji}(a) \qquad \text{VI-19}$$

Cette relation s'écrit :

$$- \frac{2A_{ji}}{a^3} \int^a r^2 f(r) dr + A_{ji} f(a) + \frac{A}{3} + \frac{2C}{a^3} = - g_{ji}(a) \qquad \text{VI-20}$$

Nous obtenons alors pour la deuxième constante d'intégration :

$$C = A_{ji} \int^{a} r^2 f(r)dr - \frac{a^3}{2} A_{ji} f(a) - \frac{a^3}{2} g_{ji}(a)$$

$$+ \frac{a^3}{2} A_{ji} \underset{r \to \infty}{\text{limite}} \left(\frac{1}{r^3} \int r^2 f(r)dr \right) \qquad \text{VI-21}$$

La perturbation de la fonction de distribution est alors parfaitement déterminée, puisque la perturbation du potentiel a été calculée au chapitre précédent et puisque les constantes d'intégration ont été déterminées.

Nous sommes donc maintenant en mesure de calculer les perturbations du champ pour les différents ordres d'approximation, puisque l'on connaît les perturbations du potentiel et de la fonction de distribution d'une manière tout à fait générale.

VII - PERTURBATIONS DANS LE CAS DE LA PREMIÈRE APPROXIMATION

Cette approximation est obtenue en posant t = 1 dans les relations générales établies au chapitre IV (IV-38, IV-45, IV-11).

Nous aurons dans ce cas :

$$ {}_1f(r) = \frac{e^{-\kappa r}}{r} \qquad \text{VII-1} $$

$$ {}_1A_p = -\frac{\kappa^2 X}{\mu D k T}\,(1 - q_p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma) \qquad \text{VII-2} $$

$$ {}_1g_{ji}(a) = -\frac{n_i n_j (e_i\omega_i - e_j\omega_j)X}{kT\,(\omega_i+\omega_j)} \qquad \text{VII-3} $$

$$ {}_1A_{ji}\ {}_1f(r) = -\frac{n_i n_j e_i e_j (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{\mu D (kT)^2\,(\omega_i+\omega_j)}\,\frac{e^{-\kappa r}}{r} \qquad \text{VII-4} $$

Pour les différentes constantes d'intégration issues du calcul de la perturbation du potentiel, nous obtenons, d'après V-38, V-39, V-53 et V-54 :

$$ {}_1A_1 = 0 \qquad \text{VII-5} $$

$$ {}_1A_3 = 0 \qquad \text{VII-6} $$

$$ {}_1A_2 = \frac{X}{\kappa^2 q_p D k T}\,\frac{(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma) e^{q_p^{1/2}\kappa a}}{1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}}\,\frac{1+\kappa a+(3-q_p)\frac{\kappa^2 a^2}{6}}{(1+\kappa a)} $$

$$ - \frac{a^3 X}{2q_p}\,\frac{e^{q_p^{1/2}\kappa a}}{1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}}\,\sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \qquad \text{VII-7} $$

$$ {}_1A_5 = - \frac{X(1-q_p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)}{\kappa^2 q_p DkT} \frac{(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{2})}{(1+\kappa a)} + \frac{a^3 X}{2q_p} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \qquad \text{VII-8} $$

Nous aurons alors, pour la perturbation du potentiel (d'après V-34) :

$$ \frac{{}_1\psi_j'}{\cos\theta} = - e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \left[{}_1A_2 \ (1+q_p^{1/2}\kappa r) \frac{e^{-q_p^{1/2}\kappa r}}{r^2} + \frac{{}_1A_5}{r^2} - \frac{X(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)}{\mu DkT} (1+\kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa^2 r^2} \right] \qquad \text{VII-9} $$

D'après les relations VI-18, VI-21 et VII-4, les constantes d'intégration intervenant dans le calcul de ${}_1f_{ji}'$ ont pour expression :

$$ {}_1A = 0 \qquad \text{VII-10} $$

$$ {}_1C = \frac{n_i n_j (e_i\omega_i - e_j\omega_j) X}{kT\ (\omega_i+\omega_j)} \left[\frac{(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{2})}{(1+\kappa a)} \frac{e_i e_j}{\kappa^2 DkT} + \frac{a^3}{2} \right] \qquad \text{VII-11} $$

Pour la perturbation de la fonction de distribution, nous aurons :

$$ \begin{aligned} \frac{{}_1f_{ji}'}{\cos\theta} = {} & \frac{n_i n_j e_i e_j (e_i\omega_i - e_j\omega_j) X}{\mu D(kT)^2 (\omega_i+\omega_j)} (1+\kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa^2 r^2} - \frac{{}_1C}{r^2} - \frac{n_i n_j e_i e_j\ X}{\mu D(kT)^2 (\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1+\kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa^2 r^2} \\ & + \frac{n_i n_j e_i e_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p) \left[{}_1A_2 \ (1+q_p^{1/2}\kappa r) \frac{e^{-q_p^{1/2}\kappa r}}{r^2} + \frac{{}_1A_5}{r^2} \right] \end{aligned} \qquad \text{VII-12} $$

Enfin, d'après V-61, la perturbation du champ pour la première approximation s'écrit :

$$ \boxed{ \frac{\Delta_1 X_j}{X} = - \frac{\kappa e_j}{3DkT} \sum_{p=2}^{s} (1-q_p^{1/2}) X_j^p (t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma) \frac{1+(1+q_p^{1/2})\frac{\kappa a}{2}}{(1+\kappa a)(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3})} + \frac{\kappa^2 a^2}{6} e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}} } \qquad \text{VII-13} $$

Nous pouvons remarquer que si l'on pose a = 0 dans cette relation (cas des ions ponctuels), nous retrouvons le résultat précédemment obtenu par ONSAGER-KIM ([68]) dans le cas des mélanges d'ions ponctuels.

On a donc ici une vérification partielle du résultat obtenu.

Ayant calculé les perturbations du potentiel et de la fonction de distribution pour la première approximation, nous sommes donc en mesure de calculer la perturbation du champ pour la deuxième approximation.

VIII - PERTURBATIONS DANS LE CAS DE LA DEUXIÈME APPROXIMATION

Cette seconde approximation sera obtenue en faisant $t = 2$ dans les relations de définition établies au chapitre IV. Nous allons alors voir apparaître dans $\sum_u {}^{u}{}_{2}A_{p}\ {}^{u}{}_{2}f(r)$ un terme contenant v_{ir} et v_{jr}. Nous devons donc calculer ces deux termes en faisant l'étude du champ de vitesse.

A - CHAMP DE VITESSE

L'équation classique de l'hydrodynamique, déduite de la relation de NAVIER-STOKES pour un fluide en régime permanent, s'écrit

$$\eta \vec{\Delta}\, \vec{v}_i = \vec{\text{grad}}\, p_i - \vec{F}_{ji} \qquad \text{VIII-1}$$

où :

η est la viscosité du liquide ;

$\vec{v}_i$ est le vecteur vitesse du fluide à l'emplacement de l'ion i ;

p_i est la pression ;

$\vec{F}_{ji}$ est le vecteur force volumique agissant sur l'ion i.

Le liquide étant incompressible, la vitesse doit satisfaire à la relation :

$$\text{div}\, \vec{v}_i = 0 \qquad \text{VIII-2}$$

Or, nous pouvons écrire la relation :

$$\vec{\Delta}\, \vec{v}_i = \vec{\text{grad}}\, (\text{div}\, \vec{v}_i) - \vec{\text{rot}}\, \vec{\text{rot}}\, \vec{v}_i \qquad \text{VIII-3}$$

En tenant compte de VIII-3 et de VIII-2, la relation VIII-1 s'écrira :

$$\eta\, \vec{\text{rot}}\, \vec{\text{rot}}\, \vec{v}_i = \vec{F}_{ji} - \vec{\text{grad}}\, p_i \qquad \text{VIII-4}$$

Par définition, posons :

$$\eta\, \vec{v}_i = \vec{\text{grad}}\, \text{div}\, \vec{u}_i - \vec{\Delta}\, \vec{u}_i \qquad \text{VIII-5}$$

Cette relation pourra encore s'écrire :

$$\eta \vec{rot}\ \vec{rot}\ \vec{v_i} = \vec{rot}\ \vec{rot}\ \vec{grad}\ div\ \vec{u_i} - \vec{rot}\ \vec{rot}\ \vec{\Delta}\ \vec{u_i} \qquad \text{VIII-6}$$

Or, nous avons la relation : $\vec{rot}\ \vec{grad}\ \phi = 0$ VIII-7

La relation VIII-6 s'écrira alors plus simplement :

$$\eta \vec{rot}\ \vec{rot}\ \vec{v_i} = - \vec{rot}\ \vec{rot}\ \vec{\Delta u_i} = \vec{\Delta}\vec{\Delta u_i} - \vec{grad}\ div\ \vec{\Delta u_i} \qquad \text{VIII-8}$$

En identifiant cette dernière relation avec la relation VIII-4, nous obtiendrons :

$$\vec{\Delta}\ \vec{\Delta}\ \vec{u_i} - \vec{grad}\ div\ \vec{\Delta}\ \vec{u_i} = \vec{F_{ji}} - \vec{grad}\ p_i \qquad \text{VIII-9}$$

Nous obtiendrons alors : $\vec{\Delta}\ \vec{\Delta}\ \vec{u_i} = \vec{F_{ji}}$ VIII-10

$$\vec{grad}\ p_i = \vec{grad}\ div\ \vec{\Delta}\ \vec{u_i} \qquad \text{VIII-11}$$

La force par unité de volume sera donnée par la relation :

$$\vec{F_{ji}} = X\ \rho\ \vec{i} \qquad \text{VIII-12}$$

où :

X est le champ extérieur dont la direction définit l'axe x ;

$\vec{i}$ est le vecteur unitaire dans la direction x ;

ρ est la densité volumique de charge autour de l'ion i.

Nous aurons, pour la densité de charge :

$$\rho = \sum_{i=1}^{S} n_{ji}\ e_i \qquad \text{VIII-13}$$

Cette densité de charge peut être reliée à l'équation de Poisson :

$$\Delta\psi_j = - \frac{4\pi}{Dn_j} \sum_{i=1}^{S} f_{ji}\ e_i$$

Nous aurons donc : $\rho = - \frac{D}{4\pi}\ \Delta\ \psi_j$ VIII-14

ce qui donne, pour la force volumique :

$$\vec{F_{ji}} = - \frac{DX}{4\pi}\ \Delta\ \psi_j\ \vec{i} \qquad \text{VIII-15}$$

Nous pouvons noter que pour ψ_i il suffira de prendre ψ_i°, car les termes de perturbation conduiront à des corrections qui seront quadratiques avec le champ appliqué.

Nous aurons donc :

$$\vec{\Delta}\,\vec{\Delta}\,\vec{u}_i = -\frac{DX}{4\pi}\,\Delta\,\psi_j^\circ\,\vec{i} \qquad \text{VIII-16}$$

Par intégration, nous obtenons :

$$\vec{\Delta}\,\vec{u}_i = -\frac{DX}{4\pi}\,\psi_j^\circ\,\vec{i} + \vec{i}\left(\alpha + \frac{\beta}{r}\right) \qquad \text{VIII-17}$$

De par les conditions aux limites, nous avons :

$$\alpha = \beta = 0 \qquad \text{VIII-18}$$

ψ_j° peut être décomposé de la manière suivante :

$$\psi_j^\circ = \frac{e_j}{D}\left(\frac{e^{-\kappa r}}{\mu r} - \frac{1}{r}\right) + \frac{e_j}{Dr} \qquad \text{VIII-19}$$

Posons : $$\psi_{jA}^\circ = \frac{e_j}{D}\left(\frac{e^{-\kappa r}}{\mu r} - \frac{1}{r}\right) \qquad \text{VIII-20}$$

$$\psi_{jS}^\circ = \frac{e_j}{Dr} \qquad \text{VIII-21}$$

Nous aurons alors : $$\vec{\Delta}\,\vec{u}_{iA} = -\frac{DX}{4\pi}\,\psi_{jA}^\circ\,\vec{i} \qquad \text{VIII-22}$$

Par intégration, nous obtiendrons :

$$\vec{u}_{iA} = \left[\frac{Xe_j}{4\pi}\left(\frac{r}{2} - \frac{e^{-\kappa r}}{\mu\kappa^2 r}\right) + \frac{A}{r} + B\right]\vec{i} \qquad \text{VIII-23}$$

Pour r = a, nous aurons :

$$(\vec{\Delta}\,\vec{u}_{iA})_{r=a} = \frac{e_j X}{4\pi}\,\frac{\kappa}{1+\kappa a}\,\vec{i} \qquad \text{VIII-24}$$

Cette dernière relation est valable en tout point pour r < a, après intégration de cette relation et élimination des constantes d'intégration, nous obtenons :

$$\vec{u}_{iA} = \frac{e_j X}{4\pi}\,\frac{\kappa r^2}{6(1+\kappa a)}\,\vec{i} \qquad r < a \qquad \text{VIII-25}$$

Si nous supposons que la dérivée première de u_{iA} est continue pour r = a, nous aurons :

$$\left(\frac{d\vec{u}_{iA}}{dr} \right)_{a-\varepsilon} = \left(\frac{du_{iA}}{dr} \right)_{a+\varepsilon}$$

En employant les relations VIII-23 et VIII-25 dans la relation précédente, nous obtiendrons :

$$A = \frac{e_j X}{4\pi} \frac{(1+\kappa a+ \frac{\kappa^2 a^2}{2} + \frac{\kappa^3 a^3}{6})}{\kappa^2 (1+\kappa a)} \qquad \text{VIII-26}$$

$\vec{u}_{iA}$ étant de la forme $\vec{i}\, f(r)$, nous pourrons écrire les relations :

$$\text{div } \vec{u}_{iA} = \cos\theta \frac{df}{dr}$$

$$\vec{\text{grad}} \text{ div } \vec{u}_{iA} = \vec{i} \frac{1}{r} \frac{df}{dr} - \vec{u} \cos\theta \left(\frac{1}{r} \frac{df}{dr} - \frac{d^2 f}{dr^2} \right)$$

$\vec{v}_{iA}$ sera obtenu en portant VIII-23 dans VIII-5 et en employant les relations précédentes, nous aurons :

$$\vec{v}_{iA} = \vec{i} \frac{e_j X}{4\pi\eta} \left(- \frac{1}{2r} + \frac{(1+\kappa r+\kappa^2 r^2) e^{-\kappa r}}{\mu \kappa^2 r^3} - \frac{(1+\kappa a+ \frac{\kappa^2 a^2}{2} + \frac{\kappa^3 a^3}{6})}{\kappa^2 r^3 (1+\kappa a)} \right)$$

VIII-27

$$+ \vec{u}_1 \cos\theta \frac{e_j X}{4\pi\eta} \left(- \frac{1}{2r} - \frac{3(1+\kappa r+ \frac{\kappa^2 r^2}{3}) e^{-\kappa r}}{\mu \kappa^2 r^3} + \frac{3(1+\kappa a+ \frac{\kappa^2 a^2}{2} + \frac{\kappa^3 a^3}{6})}{\kappa^2 r^3 (1+\kappa a)} \right)$$

Nous avons d'autre part :

$$\vec{\Delta}\, \vec{u}_{iS} = - \frac{e_j X}{4\pi} \frac{1}{r} \vec{i} \qquad \text{VIII-28}$$

La solution générale d'une telle équation est de la forme :

$$\vec{u}_{iS} = \vec{i} \left(- \frac{e_j X}{4\pi} \frac{r}{2} + \frac{A}{r} + B \right) \qquad \text{VIII-29}$$

Nous aurons donc :

$$\vec{\text{grad}} \text{ div } \vec{u}_{iS} = \vec{i} \left(- \frac{e_j X}{4\pi} \frac{1}{2r} - \frac{A}{r^3} \right) + \vec{u}_1 \cos\theta \left(\frac{e_j X}{4\pi} \frac{1}{2r} + \frac{3A}{r^3} \right) \qquad \text{VIII-30}$$

Le second terme est la composante radiale de la vitesse (Stokes) et doit s'annuler à la surface hydrodynamique de l'ion.

Nous en déduisons alors : $A = -\frac{e_j X}{4\pi}\frac{R^2}{6}$ VIII-31

D'où l'expression de $\vec{v}_{iS}$:

$$\vec{v}_{iS} = \vec{i}\,\frac{e_j X}{4\pi\eta}\left(\frac{R^2}{6r^3}+\frac{1}{2r}\right) + \vec{u}_1\cos\theta\,\frac{e_j X}{4\pi\eta}\left(\frac{1}{2r}-\frac{R^2}{2r^3}\right) \qquad \text{VIII-32}$$

Pour la vitesse $\vec{v}_i$, nous aurons : $\vec{v}_i = \vec{v}_{iA} + \vec{v}_{iS}$ VIII-33

La vitesse $\vec{v}_i$ s'écrira donc :

$$\vec{v}_i = \vec{i}\,\frac{e_j X}{4\pi\eta}\left(\frac{R^2}{6r}+\frac{(1+\kappa r+\kappa^2 r^2)e^{-\kappa r}}{\mu\kappa^2 r^3}-\frac{(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{2}+\frac{\kappa^3 a^3}{6})}{\kappa^2 r^3(1+\kappa a)}\right) \qquad \text{VIII-34}$$

$$+\vec{u}_1\cos\theta\,\frac{e_j X}{4\pi\eta}\left(-\frac{R^2}{2r^3}-\frac{3(1+\kappa r+\frac{\kappa^2 r^2}{3})e^{-\kappa r}}{\mu\kappa^2 r^3}+\frac{3(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{2}+\frac{\kappa^3 a^3}{6})}{\kappa^2 r^3(1+\kappa a)}\right)$$

Pour r = a nous aurons :

$$\vec{v}_i(a) = \vec{i}\,\frac{e_j X}{4\pi\eta}\left(\frac{R^2}{6a^3}+\frac{1}{2a(1+\kappa a)}-\frac{\kappa}{6(1+\kappa a)}\right) + \vec{u}_1\cos\theta\,\frac{e_j X}{4\pi\eta}\left(-\frac{R^2}{2a^3}+\frac{1}{2a}\right) \qquad \text{VIII-35}$$

La composante radiale de $\vec{v}_i(a)$ devant être nulle, nous aurons donc :

$$R = a \qquad \text{VIII-36}$$

La relation VIII-34 s'écrira alors plus simplement :

$$\vec{v}_i = \vec{i}\,\frac{e_j X}{4\pi\eta}\left((1+\kappa r+\kappa^2 r^2)\,\frac{e^{-\kappa r}}{\mu\kappa^2 r^3}-\frac{(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{3})}{\kappa^2 r^3\,(1+\kappa a)}\right)$$

$$+\vec{u}_1\cos\theta\,\frac{e_j X}{4\pi\eta}\left(\frac{3(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{3})}{\kappa^2 r^3(1+\kappa a)}-\frac{3(1+\kappa r+\frac{\kappa^2 r^2}{3})e^{-\kappa r}}{\mu\kappa^2 r^3}\right) \qquad \text{VIII-37}$$

D'après II-44, nous pouvons écrire : $$v_{ir} = \frac{\vec{u}_1 \ \vec{v}_i}{\cos\theta} \qquad \text{VIII-38}$$

Nous en déduisons :

$$\boxed{v_{ir} = \frac{e_j X}{2\pi\eta}\left(\frac{(1+\kappa a + \frac{\kappa^2 a^2}{3})}{\kappa^2 r^3 \ (1+\kappa a)} - \frac{(1+\kappa r)e^{-\kappa r}}{\mu\kappa^2 r^3} \right)} \qquad \text{VIII-39}$$

Pour r = a nous obtenons :

$$\boxed{v_{ia} = \frac{e_j X}{6\pi\eta a(1+\kappa a)}} \qquad \text{VIII-40}$$

Nous sommes donc maintenant en possession de tous les éléments nécessaires à la résolution des perturbations pour la deuxième approximation.

B - PERTURBATION DU CHAMP

A partir des relations générales établies au chapitre IV, nous obtiendrons :

$$\sum_u {}^{u}{}_2A_p \ {}^{u}{}_2f(r) = -\frac{X}{2(\mu DkT)^2} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i e_j (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} (1+2\kappa r+3\kappa^2 r^2) \frac{e^{-2\kappa r}}{r^4} + \frac{\kappa^2}{2\mu D} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_{i1} C}{n_i n_j} \left((1+\kappa r + \frac{\kappa^2 r^2}{2} - \frac{\kappa^3 r^3}{2}) \frac{e^{-\kappa r}}{r^4} - \frac{\kappa^4}{2} \int \frac{e^{-\kappa r}}{r} dr \right)$$

$$+ \frac{\kappa^2}{\mu DkT} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr}\left(\frac{{}_1\psi_i'}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr}\left(\frac{{}_1\psi_j'}{\cos\theta} \right)_a \right] \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

$$- \frac{\kappa^2}{\mu DkT} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i e_j}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (\omega_i X_j^\ell - \omega_j X_i^\ell) \left({}_1A_2 \left\{ 1+(1+q_\ell^{1/2})\kappa r + q_\ell^{1/2}(1+q_\ell^{1/2})\kappa^2 r^2 \right\} \frac{e^{-(1+q_\ell^{1/2})\kappa r}}{r^4} - \frac{X}{\mu DkT} (t_\sigma X_\sigma^\ell e_\sigma)(1+2\kappa r+2\kappa^2 r^2) \frac{e^{-2\kappa r}}{\kappa^2 r^4} + {}_1A_5(1+\kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r^4} \right)$$

$$+ \frac{X}{8\pi\eta\mu DkT} \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_j - e_i)}{\omega_i+\omega_j} \left\{ P(a) \left(\left(1+\kappa r - \frac{\kappa^2 r^2}{2} + \frac{\kappa^3 r^3}{2} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r^4} + \frac{\kappa^4}{2} \int \frac{e^{-\kappa r}}{r} dr \right) - \frac{1}{\mu}(1+2\kappa r) \frac{e^{-2\kappa r}}{} \right\} \qquad \text{VIII-41}$$

${}_1C$, ${}_1A_2$, ${}_1A_5$ ayant été définis lors de la première approximation. Afin de soulager l'écriture, nous avons posé :

$$P(a) = \left(1 + \kappa a + (\kappa^2 a^2/3)\right) / \left(1 + \kappa a\right) \qquad \text{VIII-42}$$

Les coefficients ${}^{u}{}_2A_{ji}$ et les fonctions ${}^{u}{}_2f(r)$ associés au calcul de la fonction de distribution s'obtiennent à partir de la relation IV-41. On aura :

$$\sum_u {}_u A_{ji}\, {}_u f(r) = \frac{n_i n_j e_i^2 e_j^2 (e_i\omega_i - e_j\omega_j)X}{2(\mu D)^2 (kT)^3 (\omega_i+\omega_j)} \frac{e^{-2\kappa r}}{\kappa^2 r^4} (1+2\kappa r+3\kappa^2 r^2) - \frac{e_i e_j}{2\mu D kT} {}_1 C \left[\left(1+\kappa r + \frac{\kappa^2 r^2}{2} - \frac{\kappa^3 r^3}{2} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r^4} - \frac{\kappa^4}{2} \int \frac{e^{-\kappa r}}{r}\, dr \right]$$

$$+ \frac{n_i n_j e_i^2 e_j^2}{\mu D (kT)^2 (\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_j^p) \left[{}_1 A_2 \left\{ 1+(1+q_p^{1/2})\kappa r + q_p^{1/2}(1+q_p^{1/2})\kappa^2 r^2 \right\} \frac{e^{-(1+q_p^{1/2})\kappa r}}{r^4} - \frac{X}{\mu D kT} (t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1+2\kappa r+2\kappa^2 r^2) \frac{e^{-2\kappa r}}{r^4} + {}_1 A_5 (1+\kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r^4} \right]$$

$$+ \frac{X(e_i-e_j) n_i n_j e_i e_j}{8\pi\eta\mu D (kT)^2 (\omega_i+\omega_j)\kappa^2} \left[P(a) \left\{ \left(1+\kappa r - \frac{\kappa^2 r^2}{2} + \frac{\kappa^3 r^3}{2} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r^4} + \frac{\kappa^2}{4} \int \frac{e^{-\kappa r}}{r}\, dr \right\} - \frac{1}{\mu} (1+2\kappa r) \frac{e^{-2\kappa r}}{r^4} \right] \qquad \text{VIII-43}$$

$$- \frac{n_i n_j e_i e_j}{\mu D (kT)^2 (\omega_i+\omega_j)} \left[e_i\omega_i \frac{d}{dr} \left(\frac{{}_1\psi_i'}{\cos\theta} \right)_a - e_j\omega_j \frac{d}{dr} \left(\frac{{}_1\psi_j'}{\cos\theta} \right)_a \right]$$

Pour le second membre de l'expression de la condition aux limites hydrodynamique, nous obtenons d'après IV-45 :

$${}_2 g_{ji}(a) = \frac{n_i n_j e_i e_j (e_i\omega_i - e_j\omega_j)X}{D\,(kT)^2 (\omega_i+\omega_j)} \frac{3+2\kappa a}{2a(1+\kappa a)} + \frac{n_i n_j e_i^2 e_j^2 (e_i\omega_i - e_j\omega_j)X}{D^2 (kT)^3 (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{2a^2(1+\kappa a)} + \frac{n_i n_j e_i^2 e_j^2 X}{D^2 (kT)^3 (\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1-q_p^{1/2}) \frac{(2+\kappa a)\left[1+(1+q_p^{1/2}) \frac{\kappa a}{2} \right]}{(1+\kappa a)^2 (1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3})} \frac{\kappa}{3a}$$

$$- \frac{n_i n_j e_i^2 e_j^2 X}{D(kT)^2 (\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p) \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{\kappa^2 a(2+\kappa a)}{6(1+\kappa a)(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3})} - \frac{n_i n_j X(e_j-e_i)}{6\pi\eta kT(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{a(1+\kappa a)}$$

$$+ \frac{n_i n_j X}{D(kT)^2 (\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (e_i^2\omega_i X_i^p - e_j^2\omega_j X_j^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1-q_p^{1/2}) \frac{\left[1+(1+q_p^{1/2}) \frac{\kappa a}{2} \right]}{(1+\kappa a)(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3})} \frac{\kappa}{3} \qquad \text{VIII-44}$$

$$- \frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (e_i^2\omega_i X_i^p - e_j^2\omega_j X_j^p) \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{\kappa^2 a^2}{6(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3})}$$

Après regroupements et simplifications, nous obtenons pour la perturbation du champ, dans la deuxième approximation :

$$\frac{\Delta_2 X_j}{X} = \frac{\kappa^2 e_j}{6DkT} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i e_j (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{P_1(\kappa a, q_p)}{(1+\kappa a)^2 \left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)} - \frac{\kappa^2 a e_j}{12DkT} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{P_2(\kappa a, q_p)}{(1+\kappa a)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$+ \frac{\kappa^2 e_j}{6(DkT)^2} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i e_j}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (\omega_i X_j^\ell - \omega_j X_i^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell e_\sigma) \frac{P_3(\kappa a, q_p, q_\ell)}{q_\ell (1+\kappa a)^2 \left(1+q_\ell^{1/2}\kappa a + q_\ell \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$+ \frac{\kappa^4 a^3 e_j}{12DkT} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i e_i e_j}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (\omega_i X_j^\ell - \omega_j X_i^\ell) \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^\ell \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{P_4(\kappa a, q_p, q_\ell)}{q_\ell (1+\kappa a)\left(1+q_\ell^{1/2}\kappa a + q_\ell \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$- \frac{\kappa^2 e_j}{48\pi\eta DkT} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i - e_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{P_5(\kappa a, q_p)}{(1+\kappa a)^2 \left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)} + \frac{\kappa^2 a e_j}{36\pi\eta} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_j - e_i)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{(1+\kappa a)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$+ \frac{\kappa^2 e_j}{9(DkT)^2} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (e_i^2\omega_i X_i^\ell - e_j^2\omega_j X_j^\ell) \frac{(t_\sigma X_\sigma^\ell e_\sigma)(1-q_\ell^{1/2})\left(1+(1+q_\ell^{1/2})\frac{\kappa a}{2}\right)\left(1+(1+q_p^{1/2})\frac{\kappa a}{2}\right)}{(1+q_p^{1/2})(1+\kappa a)^2 \left(1+q_\ell^{1/2}\kappa a + q_\ell \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$- \frac{\kappa^3 a^2 e_j}{18DkT} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (e_i^2\omega_i X_i^\ell - e_j^2\omega_j X_j^\ell) \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^\ell \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1+(1+q_p^{1/2})\frac{\kappa a}{2}}{(1+q_p^{1/2})(1+\kappa a)\left(1+q_\ell^{1/2}\kappa a + q_\ell \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$- \frac{\kappa^3 a^2 e_j}{18DkT} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \sum_{\ell=2}^{s} (e_i^2\omega_i X_i^\ell - e_j^2\omega_j X_j^\ell) \frac{(t_\sigma X_\sigma^\ell e_\sigma)(1-q_\ell^{1/2})\left(1+(1+q_\ell^{1/2})\frac{\kappa a}{2}\right)}{(1+\kappa a)\left(1+q_\ell^{1/2}\kappa a + q_\ell \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$+ \frac{\kappa^4 a^4 e_j}{36} \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \sum_{\ell=2}^{s} (e_i^2\omega_i X_i^\ell - e_j^2\omega_j X_j^\ell) \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^\ell \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{\left(1+q_\ell^{1/2}\kappa a + q_\ell \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p \frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

VIII-45

Afin de soulager l'écriture, nous avons posé :

$$P_1(\kappa a, q_p) = \frac{2+q_p}{2} \mathrm{Tr}\left\{ (2+q_p^{1/2})\kappa a \right\} - \frac{q_p^2-1}{2q_p}\left(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{2}\right)\mathrm{Tr}\left\{ (1+q_p^{1/2})\kappa a \right\} - \frac{1}{2q_p}\left(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{2}\right)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a + q_p\frac{\kappa^2 a^2}{2}\right)\mathrm{Tr}(\kappa a)$$

$$- \frac{1}{4q_p^{1/2}}\left((2+q_p^{1/2}+2q_p) + (2+q_p)\kappa a + (2+q_p^{1/2})\frac{\kappa^2 a^2}{2} + q_p^{1/2}\frac{\kappa^3 a^3}{2} \right)$$

VIII-46

$$P_2(\kappa a,q_p) = \kappa^2a^2\,\frac{q_p^2-1}{2q_p}\,\mathrm{Tr}\left\{(1+q_p^{1/2})\kappa a\right\} + \frac{\kappa^2a^2}{2q_p}\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\,\frac{\kappa^2a^2}{2}\right)\mathrm{Tr}(\kappa a) + 2 + q_p^{1/2}\,\frac{\kappa a}{2} + \frac{2-q_p^{1/2}}{4q_p^{1/2}}\,\kappa^2a^2 + \frac{\kappa^3a^3}{4} \qquad \text{VIII-47}$$

$$P_3(\kappa a,q_p,q_\ell) = (1-q_p)(1-q_\ell)\left(1+\kappa a+\frac{\kappa^2a^2}{2}\right)\left(1+q_\ell^{1/2}\kappa a+q_\ell\,\frac{\kappa^2a^2}{3}\right)\mathrm{Tr}\left\{(1+q_p^{1/2})\kappa a\right\} \qquad \text{VIII-48}$$
$$+ q_\ell^{1/2}(1-q_\ell^{1/2})\left[(1-q_p^{1/2})+\left\{(1-q_p^{1/2})-q_p^{1/2}q_\ell^{1/2}\right\}\kappa a + (1+q_\ell^{1/2})\left\{3(1-q_p^{1/2})-q_\ell^{1/2}(1+2q_p^{1/2})\right\}\frac{\kappa^2a^2}{6} + q_\ell^{1/2}(1+q_\ell^{1/2})(1-q_p^{1/2})\,\frac{\kappa^3a^3}{6}\right]$$

$$P_4(\kappa a,q_p,q_\ell) = (1-q_p-q_\ell)\,\mathrm{Tr}\left\{(1+q_p^{1/2}+q_\ell^{1/2})\kappa a\right\} - (1-q_p)\left(1+q_\ell^{1/2}\kappa a+q_\ell\,\frac{\kappa^2a^2}{3}\right)\mathrm{Tr}\left\{(1+q_p^{1/2}\kappa a\right\} - q_\ell^{1/2}\left[(1-q_p^{1/2}-q_\ell^{1/2}) + q_\ell^{1/2}(1-q_p^{1/2})\,\frac{\kappa a}{3}\right] \qquad \text{VIII-49}$$

$$P_5(\kappa a,q_p) = \frac{1}{q_p}\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\,\frac{\kappa^2a^2}{2}\right)\left(1+\kappa a+\frac{\kappa^2a^2}{3}\right)\mathrm{Tr}(\kappa a) - \frac{(q_p-1)^2}{q_p}\left(1+\kappa a+\frac{\kappa^2a^2}{3}\right)\mathrm{Tr}\left\{(1+q_p^{1/2})\kappa a\right\} + (q_p-4)\,\mathrm{Tr}\left\{(2+q_p^{1/2})\kappa a\right\} \qquad \text{VIII-50}$$
$$+ \frac{1}{6q_p^{1/2}}\left[(6+13q_p^{1/2}-6q_p) + 2(3+2q_p^{1/2}-q_p)\kappa a + 2(1+q_p^{1/2})\kappa^2a^2 + q_p^{1/2}\,\kappa^3a^3\right]$$

Nous avons posé par définition :

$$\mathrm{Tr}(\alpha\kappa a) = e^{\alpha\kappa a}\int_\infty^a \frac{e^{-\alpha\kappa r}}{r}\,dr \qquad \text{VIII-51}$$

On voit ainsi qu'on obtient, pour la perturbation du champ, une expression fort complexe. Cette expression se simplifiera plus loin en effectuant des développements limités. Cependant, la complexité de cette relation nous incite à arrêter les développements du calcul des perturbations à la deuxième approximation.

Pour que le calcul soit complet, nous allons passer maintenant au calcul de l'effet électrophorétique.

IX - CALCUL DE LA CONTRIBUTION ÉLECTROPHORÉTIQUE

Cette contribution électrophorétique a déjà été étudiée par L. ONSAGER ([2,3,4]) d'une part et FUOSS-ACCASCINA ([83]) d'autre part. Mais les études faites par ces auteurs ont été réalisées sur la base d'un modèle un peu simpliste, car ils ont seulement considéré le champ extérieur comme seule force agissant sur l'ion central. D'autre part, ces études ont été faites pour le seul électrolyte monovalent pur.

Nous allons donc calculer ici la contribution électrophorétique dans un cas plus général et pour une solution électrolytique de composition quelconque.

La force volumique totale provenant des interactions ioniques et du mouvement brownien en un point où la densité ionique des ions i est n_{ji} est :

$$\frac{\vec{dF}_j}{dV} = \sum_{i=1}^{s} n_{ji} \vec{K}_{ji} \qquad \text{IX-1}$$

Cette force va se trouver transmise aux molécules de solvant. La force globale agissant sur l'élément de volume repéré par rapport à l'ion j est donc :

$$\vec{dF}_j = \sum_{i=1}^{s} n_{ji} \vec{K}_{ji}\, dV \qquad \text{IX-2}$$

Le résultat final sera différent de celui obtenu par FUOSS-ACCASCINA ([83]), car ces auteurs n'ont pas tenu compte de la perturbation du champ au voisinage de l'ion central, perturbation que nous introduisons ici implicitement en utilisant la force $\vec{K}_{ji}$ au lieu de $\vec{K}_i = e_i \vec{X} \vec{i}$.

Cette force $\vec{K}_{ji}$ n'est pas dirigée suivant l'axe x support du champ appliqué, nous ne pouvons donc pas employer la loi de STOKES ([89]), nous emploierons la loi d'OSEEN ([90]) qui est beaucoup plus générale.

D'après cette loi, la composante selon l'axe x de la vitesse s'écrira :

$$dv_{jx} = \frac{\left(\vec{i} \cdot d\vec{F}_j + \vec{u}_1 \cdot d\vec{F}_j \cos\theta \right)}{8\pi\eta r} \qquad \text{IX-3}$$

$\vec{i}_1$ est le vecteur unitaire dans la direction radiale ;

$\vec{i}$ est le vecteur unitaire dans la direction du champ appliqué ;

θ est l'angle entre ces deux vecteurs unitaires.

D'après les relations II-11 et II-18, nous pouvons écrire pour la force $\vec{K}_{ji}$:

$$\vec{K}_{ji} = e_i X \vec{i} - e_i (\vec{grad}_2 \psi_i')_a - e_i \vec{grad}_2 \psi_j - kT \vec{grad}_2 \ln f_{ji} \qquad \text{IX-4}$$

Or, par définition, nous avons :

$$n_{ji} = \frac{f_{ji}}{n_j} \qquad \text{IX-5}$$

Soit :
$$d\vec{F}_{ji} = \sum_{i=1}^{s} \frac{f_{ji}}{n_j} \vec{K}_{ji} \qquad \text{IX-6}$$

On a de plus les relations :

$$\vec{grad} \left(f(r) \right) = \vec{u}_1 \frac{df}{dr} \qquad \text{IX-7}$$

$$\vec{grad} \left(f(r)\cos\theta \right) = \vec{i} \frac{f(r)}{r} + \vec{u}_1 \cos\theta \left(\frac{df(r)}{dr} - \frac{f(r)}{r} \right) \qquad \text{IX-8}$$

En éliminant les termes quadratiques avec le champ, comme on l'a fait pour le champ de relaxation, en employant les deux relations précédentes et en explicitant ψ_j et f_{ji}, nous aurons :

$$f_{ji} \vec{K}_{ji} \# e_i X f^\circ_{ji} \vec{i} + e_i \frac{1}{a} f^\circ_{ji} \frac{\psi_i'(a)}{\cos\theta} \vec{i} - e_i f^\circ_{ji} \left(\frac{d\psi^\circ_j}{dr} \right) \vec{u}_1 - e_i f'_{ji} \left(\frac{d\psi^\circ_j}{dr} \right) \vec{u}_1$$
$$- e_i f^\circ_{ji} \frac{\psi'_j}{r\cos\theta} \vec{i} - e_i f^\circ_{ji} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta} \right) - \frac{1}{r} \left(\frac{\psi'_j}{\cos\theta} \right) \right] \vec{u}_1 \cos\theta - kT \frac{df^\circ_{ji}}{dr} \vec{u}_1$$
$$- kT \left(\frac{f'_{ji}}{r\cos\theta} \right) \vec{i} - kT \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta} \right) - \frac{1}{r} \left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \right] \vec{u}_1 \cos\theta \qquad \text{IX-9}$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\vec{i}\frac{dF_j}{dV}+\vec{u}_1\frac{dF_j}{dV}\cos\theta=\sum_{i=1}^{s}\frac{e_iXf^\circ_{ji}}{n_j}(1+\cos^2\theta)+\sum_{i=1}^{s}\frac{e_if^\circ_{ji}}{n_j}\left(\frac{\psi_i'(a)}{a\cos\theta}\right)(1+\cos^2\theta)-2\sum_{i=1}^{s}\frac{e_if^\circ_{ji}}{n_j}\frac{d\psi^\circ_j}{dr}\cos\theta-2\sum_{i=1}^{s}\frac{e_i}{n_j}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)\frac{d\psi^\circ_j}{dr}\cos\theta$$

$$-\sum_{i=1}^{s}\frac{e_if^\circ_{ji}}{n_j}\left(\frac{\psi_j'}{r\cos\theta}\right)(1+\cos^2\theta)-2\sum_{i=1}^{s}\frac{e_if^\circ_{ji}}{n_j}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi_j'}{\cos\theta}\right)-\frac{1}{r}\left(\frac{\psi_j'}{\cos\theta}\right)\right]\cos^2\theta-2kT\sum_{i=1}^{s}\frac{1}{n_j}\frac{df^\circ_{ji}}{dr}\cos\theta \qquad \text{IX-10}$$

$$-kT\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{f'_{ji}}{n_j\cos\theta}\right)(1+\cos^2\theta)-2kT\sum_{i=1}^{s}\frac{1}{n_j}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)-\frac{1}{r}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)\right]\cos^2\theta$$

Nous aurons pour l'élément de volume :

$$dV=2\pi r^2\sin\theta\,dr\,d\theta \qquad \text{IX-11}$$

Nous obtiendrons dv_{jx} par intégration sur θ de 0 à π. Cette intégration nécessite l'utilisation des relations suivantes :

$$\int_0^\pi \cos\theta\sin\theta\,d\theta=0 \qquad \text{IX-12}$$

$$\int_0^\pi \cos^2\theta\sin\theta\,d\theta=\frac{2}{3} \qquad \text{IX-13}$$

$$\int_0^\pi (1+\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta=\frac{8}{3} \qquad \text{IX-14}$$

Nous obtenons alors l'équation générale de définition de l'effet électrophorétique :

$$dv_{jx}=\sum_{i=1}^{s}\frac{e_if^\circ_{ji}X}{n_j}\frac{2rdr}{3\eta}+\sum_{i=1}^{s}\frac{e_if^\circ_{ji}}{n_j}\left[\frac{\psi_i'(a)}{a\cos\theta}\right]\frac{2rdr}{3\eta}-\sum_{i=1}^{s}\frac{e_i}{n_j}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)\frac{d\psi^\circ_j}{dr}\frac{rdr}{3\eta}$$

$$-\frac{kT}{n_j}\sum_{i=1}^{s}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)+\frac{1}{r}\left(\frac{f'_{ji}}{\cos\theta}\right)\right]\frac{rdr}{3\eta}-\sum_{i=1}^{s}\frac{e_if^\circ_{ji}}{n_j}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi_j'}{\cos\theta}\right)+\frac{1}{r}\left(\frac{\psi_j'}{\cos\theta}\right)\right]\frac{rdr}{3\eta} \qquad \text{IX-15}$$

Nous reconnaissons dans le premier terme de cette expression le résultat obtenu par FUOSS-ACCASCINA ([83]). Ces auteurs, en négligeant la perturbation du champ, font disparaître quatre termes dans l'équation de définition de l'effet électrophorétique.

Afin de résoudre cette équation différentielle, nous décomposerons ψ', f°_{ji} et f'_{ji}, comme nous l'avons fait précédemment dans l'équation de continuité et de mouvement.

Le terme provenant du développement à l'ordre t s'écrira donc :

$$d_t v_{jx} = \sum_{i=1}^{s} n_i e_i X \frac{1}{t!} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^t \frac{e^{-t\kappa r}}{r^t} \frac{2rdr}{3\eta} - \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i}{n_j} \left(\frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \frac{d\psi^{\circ}_j}{dr} \frac{rdr}{3\eta} + \sum_{v=1}^{t-1} \frac{1}{(v-1)!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{v-1} \frac{{}^{t-v}\psi'_i(a)}{a\cos\theta} \frac{e^{-(v-1)\kappa r}}{r^{v-1}} \frac{2rdr}{3\eta}$$

$$- \sum_{v=1}^{t-1} \frac{1}{(v-1)!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{v-1} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right) + \frac{{}^{t-v}\psi'_j}{r\cos\theta} \right] \frac{e^{-(v-1)\kappa r}}{r^{v-1}} \frac{rdr}{3\eta} - \frac{kT}{n_j} \sum_{i=1}^{s} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right] \frac{rdr}{3\eta} \qquad \text{IX-16}$$

En décomposant les sommes par rapport à v en deux, la relation précédente se mettre sous la forme :

$$d_t v_{jx} = \sum_{i=1}^{s} n_i e_i X \frac{1}{t!} \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^t \frac{e^{-t\kappa r}}{r^{t-1}} \frac{2}{3\eta} dr - \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i}{n_j} \frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \frac{d\psi^{\circ}_j}{dr} \frac{rdr}{3\eta} + \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \frac{{}^{t-1}\psi'_i(a)}{a\cos\theta} \frac{2rdr}{3\eta}$$

$$+ \sum_{v=2}^{t-1} \frac{1}{(v-1)!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{v-1} \frac{{}^{t-v}\psi'_i(a)}{a\cos\theta} \frac{e^{-(v-1)\kappa r}}{r^{v-2}} \frac{2}{3\eta} dr - \frac{1}{3\eta} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-1}\psi'_j}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \frac{{}^{t-1}\psi'_j}{\cos\theta} \right] rdr \qquad \text{IX-17}$$

$$- \frac{1}{3\eta} \sum_{v=2}^{t-1} \frac{1}{(v-1)!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{v-1} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{{}^{t-v}\psi'_j}{\cos\theta} \right) \right] \frac{e^{-(v-1)\kappa r}}{r^{v-2}} dr - \frac{1}{3\eta} \frac{kT}{n_j} \sum_{i=1}^{s} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{{}^{t-1}f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \right] rdr$$

Cette relation peut se simplifier ; en effet, nous avons :

$$ {}^{t-1}\psi'_i(a) = e_i \sum_{p=2}^{s} X_i^p \, {}^{t-1}Y_p(a) \qquad \text{IX-18}$$

D'où l'on tire : $$\sum_{i=1}^{s} n_i e_i \, {}^{t-1}\psi'_i(a) = \sum_{p=2}^{s} {}^{t-1}Y_p(a) \sum_{i=1}^{s} n_i e_i^2 X_i^p$$

Or : $$\sum_{i=1}^{s} \mu_i X_i^p = 0 \text{ pour } p \neq 1$$

Nous aurons donc : $$\sum_{i=1}^{s} n_i e_i \, {}^{t-1}\psi'_i(a) = 0 \qquad \text{IX-19}$$

La neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{s} n_i e_i = 0$$

Nous en déduisons : $$\sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{t-1\psi'_j}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{t-1\psi'_j}{\cos\theta} \right) \right] = 0 \qquad \text{IX-20}$$

La relation IX-17 s'écrira donc plus simplement :

$$d_t v_{jx} = \frac{2X}{3\eta} \frac{1}{t!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^t \frac{e^{-t\kappa r}}{r^{t-1}} dr - \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i}{n_j} \left(\frac{t-1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \frac{d\psi_j^\circ}{dr} \frac{r dr}{3\eta} + \frac{2}{3\eta} \sum_{v=2}^{t-1} \frac{1}{(v-1)!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{v-1} \frac{t-v\psi'_i(a)}{a\cos\theta} \frac{e^{-(v-1)\kappa r}}{r^{v-2}} dr$$

$$- \frac{1}{3\eta} \sum_{v=2}^{t-1} \frac{1}{(v-1)!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{v-1} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{t-v\psi'_j}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{t-v\psi'_j}{\cos\theta} \right) \right] \frac{e^{-(v-1)\kappa r}}{r^{v-2}} dr - \frac{kT}{3\eta n_j} \sum_{i=1}^{s} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{t-1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{t-1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \right] r dr \qquad \text{IX-21}$$

La perturbation de vitesse de l'ion j, perturbation due à l'effet d'électrophorèse, sera obtenue en intégrant la relation précédente entre la distance d'approche a et l'infini. On obtient :

$$\Delta_t v_{jx} = - \frac{2X}{3\eta} \frac{1}{t!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^t \int_\infty^a \frac{e^{-t\kappa r}}{r^{t-1}} dr - \frac{e_j}{3\eta\mu D} \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i}{n_j} \int_\infty^a \left(\frac{t-1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) (1+\kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r} dr$$

$$- \frac{2}{3\eta} \sum_{v=2}^{t-1} \frac{1}{(v-1)!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{v-1} \frac{t-v\psi'_i(a)}{a\cos\theta} \int_\infty^a \frac{e^{-(v-1)\kappa r}}{r^{v-2}} dr + \frac{kT}{3\eta n_j} \sum_{i=1}^{s} \int_\infty^a r \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{t-1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{t-1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \right] dr \qquad \text{IX-22}$$

$$+ \frac{1}{3\eta} \sum_{v=2}^{t-1} \frac{1}{(v-1)!} \sum_{i=1}^{s} n_i e_i \left(- \frac{e_i e_j}{\mu D k T} \right)^{v-1} \int_\infty^a \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{t-v\psi'_j}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{t-1\psi'_j}{\cos\theta} \right) \right] \frac{e^{-(v-1)\kappa r}}{r^{v-2}} dr$$

Comme dans le traitement du champ de relaxation, nous avons donc obtenu là encore une relation générale valable, quel que soit l'ordre d'approximation.

La première approximation s'obtiendra en posant t = 1 dans la relation précédente. Après intégration, nous aurons :

$$\Delta_1 v_{jx} = - \frac{\kappa e_j X}{6\pi\eta(1+\kappa a)} \qquad \text{IX-23}$$

Nous retrouvons ici le terme précédemment calculé par FUOSS-ACCASCINA ([83]), ces auteurs ayant arrêté le calcul de l'électrophorèse à la première approximation. L'absence des quatre dernier termes de la relation IX-15 ne change donc rien au résultat final pour la première approximation.

L'électrophorèse intervient donc au premier ordre sur les termes en $C^{1/2}$, résultat bien classique confirmé ici à partir d'une relation beaucoup plus générale.

Pour la deuxième approximation, nous aurons :

$$\Delta_2 v_{jx} = - \frac{X}{3\eta} \sum_{i=1}^{s} \frac{n_i e_i^3 e_j^3}{(\mu D k T)^2} \int_{\infty}^{a} \frac{e^{-2\kappa r}}{r}\, dr - \frac{e_j}{3\eta\mu D} \sum_{i=1}^{s} \frac{e_i}{n_j} \int_{\infty}^{a} \left(\frac{{}_1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) (1+\kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{r}\, dr$$

$$+ \frac{kT}{3\eta n_j} \sum_{i=1}^{s} \int_{\infty}^{a} r \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{{}_1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{{}_1 f'_{ji}}{\cos\theta} \right) \right] dr \qquad \text{IX-24}$$

En portant l'expression de ${}_1 f'_{ji}$ trouvée lors de la résolution de la première approximation dans cette relation et en intégrant, nous obtenons, après regroupement des différents termes :

$$\Delta_2 v_{jx} = -\frac{\kappa^2 e_j^2 X}{12\pi\eta DkT}\frac{Tr(2\kappa a)}{(1+\kappa a)}\sum_{i=1}^{s}\mu_i e_i - \frac{\kappa^3 a^2 e_j X}{36\pi\eta}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{e_i(\omega_i+\omega_j)}\sum_{p=2}^{s}(\omega_i X_j^p-\omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1-q_p^{1/2})\frac{1+(1+q_p^{1/2})\frac{\kappa a}{2}}{(1+\kappa a)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$+\frac{\kappa^2 e_j^2 X}{12\pi\eta DkT}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j}\frac{Tr(2\kappa a)-\frac{1}{2}\left(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{2}\right)Tr(\kappa a)-\frac{3+\kappa a}{4}}{(1+\kappa a)^2} - \frac{\kappa^2 a e_j X}{48\pi\eta}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{e_i(\omega_i+\omega_j)}\frac{(1+\kappa a)+\kappa^2 a^2 Tr(\kappa a)}{1+\kappa a}$$

$$-\frac{\kappa^2 a^2 XDkT}{24\pi\eta}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{e_i^2(\omega_i+\omega_j)} + \frac{\kappa^4 a^4 e_j XDkT}{72\pi\eta}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{e_i(\omega_i+\omega_j)}\sum_{p=2}^{s}(\omega_i X_j^p-\omega_j X_i^p)\sum_{j=1}^{s}t_j X_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{e_i e_j(\omega_i+\omega_j)}\frac{1}{1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}} \qquad \text{IX-25}$$

$$-\frac{\kappa^2 a e_j X}{24\pi\eta}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{e_i(\omega_i+\omega_j)}\frac{1}{1+\kappa a} + \frac{\kappa^2 e_j^2 X}{24\pi\eta DkT}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j}\sum_{p=2}^{s}(\omega_i X_j^p-\omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)\frac{Q_1(\kappa a,q_p)}{q_p(1+\kappa a)^2\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

$$+\frac{\kappa^4 a^3 e_j X}{48\pi\eta}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j}\sum_{p=2}^{s}(\omega_i X_j^p-\omega_j X_i^p)\sum_{j=1}^{s}t_j X_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{e_i e_j(\omega_i+\omega_j)}\frac{Q_2(\kappa a,q_p)}{q_p(1+\kappa a)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)}$$

Avec :

$$Q_1(\kappa a,q_p) = -q_p^{1/2}(1-q_p^{1/2})\left\{1+(3+4q_p^{1/2})\frac{\kappa a}{3}+(1+q_p^{1/2})^2\frac{\kappa^2 a^2}{2}+q_p^{1/2}(1+q_p^{1/2})\frac{\kappa^3 a^3}{6}\right\}+\left\{1+\kappa a+(3-q_p)\frac{\kappa^2 a^2}{6}\right\}(1+q_p)Tr\left\{(1+q_p^{1/2})\kappa a\right\} \qquad \text{IX-26}$$

$$-2q_p\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)Tr(2\kappa a) - (1-q_p)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)\left(1+\kappa a+\frac{\kappa^2 a^2}{2}\right)Tr(\kappa a)$$

$$Q_2(\kappa a,q_p) = \frac{q_p^{1/2}}{3}\left\{(3+q_p^{1/2})+q_p^{1/2}\kappa a\right\}+\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2 a^2}{3}\right)Tr(\kappa a)-(1+q_p)Tr\left\{(1+q_p^{1/2})\kappa a\right\} \qquad \text{IX-27}$$

Seul, le premier terme pouvait être obtenu à partir de la relation donnée par FUOSS-ACCASCINA ([83]). Nous pourrons donc remarquer que l'approximation qui consiste à négliger la perturbation du champ pour le calcul du terme électrophorétique élimine de ce fait des termes qui, dans l'équation de conductivité finale, seront d'ordre C ou supérieur.

Le coefficient J_1 calculé par ces auteurs était donc incomplet.

X - CALCUL DE L'EFFET CINÉTIQUE

Cet effet a été mentionné pour la première fois en 1955 par L. ONSAGER ([11]). Cet effet est dû à l'asymétrie du champ qui donne naissance à une force virtuelle ΔP_j s'exerçant sur l'ion j. En généralisant à un mélange comportant s espèces ioniques, l'expression que cet auteur donne pour l'électrolyte pur, nous obtenons :

$$\Delta P_j = - kT\, a^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sum_{i=1}^{s} \frac{f'_{ji}(a,\theta)}{n_j} \cos\theta \sin\theta \, d\theta \qquad X\text{-}1$$

Nous avons vu précédemment que $f'_{ji}(a,\theta)$ peut se mettre sous la forme :

$$f'_{ji}(a,\theta) = R'_{ji}(a) \cos\theta \qquad X\text{-}2$$

Après intégration, la relation X-1 s'écrit donc :

$$\Delta P_j = - \frac{4\pi a^2}{3} kT \sum_{i=1}^{s} \frac{f'_{ji}(a,\theta)}{n_j \cos\theta} \qquad X\text{-}3$$

En utilisant le formalisme employé précédemment et pour respecter les règles que nous nous sommes imposées dans les calculs de perturbation (voir approximations chapitre IV), nous écrirons :

$$\Delta_t P_j = - \frac{4\pi a^2}{3} kT \sum_{i=1}^{s} \frac{t\text{-}1 f'_{ji}(a,\theta)}{\cos\theta} \qquad X\text{-}4$$

Nous pouvons tout de suite remarquer qu'il n'y a pas, de ce fait, d'effet cinétique pour l'approximation du premier ordre (il n'y a pas de perturbation de la fonction de distribution à l'ordre 0).

D'après la relation VI-13, nous pouvons écrire :

$$\frac{f'_{ji}}{\cos\theta} = -\frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)}\left(e_i\omega_i \frac{\psi'_j}{\cos\theta} - e_j\omega_j \frac{\psi'_i}{\cos\theta}\right) + A_{ji}\frac{1}{r^2}\int r^2 f(r)dr + \frac{A}{3}r - \frac{C}{r^2} \qquad X\text{-}5$$

Avec, d'après VI-18 et VI-21 :

$$\frac{A}{3} = -A_{ji} \underset{r\to\infty}{\text{limite}} \left(\frac{1}{r^3}\int r^2 f(r)dr \right) \qquad X\text{-}6$$

$$C = A_{ji}\int^a r^2 f(r)dr - \frac{a^3}{2}A_{ji}f(a) - \frac{a^3}{2}g_{ji}(a) + \frac{a^3}{2}A_{ji} \underset{r\to\infty}{\text{limite}} \left(\frac{1}{r^3}\int r^2 f(r)dr\right) \qquad X\text{-}7$$

A partir des trois relations précédentes, nous obtiendrons :

$$\frac{f'_{ji}(a,\theta)}{\cos\theta} = -\frac{n_i n_j}{kT(\omega_i+\omega_j)}\left(e_i\omega_i \frac{\psi'_j(a,\theta)}{\cos\theta} - e_j\omega_j \frac{\psi'_i(a,\theta)}{\cos\theta}\right) \qquad X\text{-}8$$

$$+ \frac{a}{2}A_{ji}f(a) + \frac{a}{2}g_{ji}(a) - \frac{3a}{2}A_{ji} \underset{r\to\infty}{\text{limite}} \left(\frac{1}{r^3}\int r^2 f(r)dr \right)$$

Or, d'après IV-41, nous avons la relation :

$$\left(r\frac{\partial\psi'_j}{\partial r} - \psi'_j \right)_{r=a} = 0$$

Nous en déduisons : $$\frac{\psi'_j(a,\theta)}{\cos\theta} = a\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi'_j(a,\theta)}{\cos\theta}\right)_{r=a} \qquad X\text{-}9$$

On a établi d'autre part : $$\psi'_j = -e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p x\, H_p(r) \qquad V\text{-}56$$

$$\Delta X_j = e_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p H_p(a) \qquad V\text{-}59$$

$$\left(\frac{dH_p(r)}{dr}\right)_{r=a} = 0 \qquad V\text{-}58$$

De ces trois relations et de la relation X-9, nous déduisons :

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{\psi_j'(a,\theta)}{\cos\theta}\right)_{r=a} = -\Delta X_j \qquad \text{X-10}$$

$$\frac{\psi_j'(a,\theta)}{\cos\theta} = -a\,\Delta X_j \qquad \text{X-11}$$

En portant X-11 dans X-8, nous obtenons :

$$\frac{f_{ji}'(a,\theta)}{\cos\theta} = \frac{n_i n_j a}{kT(\omega_i+\omega_j)}\left(e_i\omega_i\Delta X_j - e_j\omega_j\Delta X_i\right)$$

$$+\frac{a}{2}A_{ji}f(a) + \frac{a}{2}g_{ji}(a) - \frac{3a}{2}A_{ji}\,\underset{r\to\infty}{\text{limite}}\left(\frac{1}{r^3}\int r^2 f(r)\,dr\right) \qquad \text{X-12}$$

Nous obtiendrons pour l'effet cinétique :

$$\Delta_t P_j = -\frac{4\pi a^3}{3}\sum_{i=1}^{s}\frac{n_i\left(e_i\omega_i\Delta_{t-1}X_j - e_j\omega_j\Delta_{t-1}X_i\right)}{\omega_i+\omega_j} \qquad \text{X-13}$$

$$-\frac{4\pi a^3}{6}kT\sum_{i=1}^{s}\frac{{}_{t-1}A_{ji}\;{}_{t-1}f(a) + {}_{t-1}g_{ji}(a) - 3\,{}_{t-1}A_{ji}\;\underset{r\to\infty}{\text{limite}}\left(\frac{1}{r^3}\int r^2 f(r)\,dr\right)}{n_j}$$

A cette force, nous pouvons associer un terme de perturbation du champ, ayant une origine cinétique, en écrivant :

$$\Delta_t P_j = e_j\,\Delta_t X_{j,p}$$

$\Delta_t X_{j,p}$ étant la contribution de l'ordre t à la perturbation du champ de l'ion j, perturbation due à l'effet cinétique, alors que les perturbations calculées jusqu'ici étaient dues au phénomène de relaxation.

Nous aurons donc, pour cette perturbation du champ :

$$\Delta_t X_{j,p} = -\frac{4\pi a^3}{3}\sum_{i=1}^{s}\frac{n_i(e_i\omega_i\Delta_{t-1}X_j - e_j\omega_j\Delta_{t-1}X_i)}{e_j(\omega_i+\omega_j)} - \frac{4\pi a^3}{6}kT\sum_{i=1}^{s}\frac{{}_{t-1}A_{ji}\;{}_{t-1}f(a)+{}_{t-1}g_{ji}(a)-3\,{}_{t-1}A_{ji}\;\underset{r\to\infty}{\text{limite}}\left(\frac{1}{r^3}\int {}_{t-1}f(r)r^2dr\right)}{n_j e_j} \qquad \text{X-15}$$

Nous avons donc ici une relation générale pour le calcul de la perturbation du champ due à l'effet cinétique, ne nécessitant que la connaissance de la contribution de l'ordre t-1 de la perturbation du champ (relation déjà établie) et des fonctions précédemment employées pour le calcul de la perturbation du champ.

Pour le champ total agissant sur un ion j, nous aurons alors :

$$X_j = X + \sum_t (\Delta_t X_j + \Delta_t X_{j,p}) \qquad \text{X-16}$$

Calcul de la perturbation du champ pour la deuxième approximation

Pour la deuxième approximation, nous aurons :

$$\Delta_2 X_{j,p} = -\frac{4\pi a^3}{3}\sum_{i=1}^{s}\frac{n_i(e_i\omega_i\,\Delta_1 X_j - e_j\omega_j\,\Delta_1 X_i)}{e_j(\omega_i+\omega_j)} - \frac{4\pi a^3}{6}kT\sum_{i=1}^{s}\frac{{}_1A_{ji}\;{}_1f(a)+{}_1g_{ji}(a)-3\,{}_1A_{ji}\;\underset{r\to\infty}{\text{limite}}\left(\frac{1}{r^3}\int r^2\,{}_1f(r)dr\right)}{n_j e_j} \qquad \text{X-17}$$

Soit, en employant les résultats établis lors de la première approximation :

$$\frac{\Delta_2 X_{j,p}}{X} = \frac{\kappa^3 a^3}{9}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{e_i(\omega_i+\omega_j)}\sum_{p=2}^{s}(\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1-q_p^{1/2})\frac{1+(1+q_p^{1/2})\frac{\kappa a}{2}}{(1+\kappa a)\left(1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2a^2}{3}\right)} + \frac{\kappa^2a^2}{6}\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i(\omega_i+\omega_j)}\frac{1}{1+\kappa a}$$

$$-\frac{\kappa^4a^5}{18}DkT\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{e_i(\omega_i+\omega_j)}\sum_{p=2}^{s}(\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)\sum_{j=1}^{s}t_j X_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j(\omega_i+\omega_j)}\frac{1}{1+q_p^{1/2}\kappa a+q_p\frac{\kappa^2a^2}{3}} + \frac{\kappa^2a^3}{6}DkT\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i^2 e_j(\omega_i+\omega_j)} \qquad \text{X-18}$$

Nous possédons donc maintenant tous les éléments nécessaires pour établir l'expression analytique de l'équation de conductivité.

XI - ÉQUATION DE CONDUCTIVITÉ

Un ion j placé dans un fluide non porteur de charges, auquel on applique un champ électrique extérieur $\vec{X}$, est soumis à l'action de deux forces :

- une première force de nature électrique due au champ extérieur :

$$\vec{F}_1 = e_j \vec{X} \qquad \text{XI-1}$$

- une deuxième force de nature hydrodynamique (force résistante) :

$$\vec{F}_2 = - \frac{\vec{v}_j}{\omega_j} \qquad \text{XI-2}$$

où = e_j est la charge de l'ion j

X est le champ extérieur appliqué

$\vec{v}_j$ est la vitesse limite de l'ion j

ω_j est la mobilité (relative à la force) de l'ion j

En régime stationnaire, l'ion j ne subit pas d'accélération, la résultante des deux forces appliquées doit être nulle.

Nous aurons donc :

$$e_j \vec{X} - \frac{\vec{v}_j}{\omega_j} = 0 \qquad \text{XI-3}$$

D'où la vitesse limite de l'ion j :

$$\vec{v}_j = e_j \omega_j \vec{X} \qquad \text{XI-4}$$

Par définition, nous avons pour la mobilité de l'ion j :

$$\overline{u}_j = \frac{|\vec{v}_j|}{\vec{X}} \qquad \text{XI-5}$$

Dans une solution à dilution infinie, cette relation s'écrira :

$$\bar{u}_j^\circ = |e_j| \omega_j \qquad \text{XI-6}$$

car les seules forces auxquelles est soumis l'ion sont le champ X et la force résistante d'origine hydrodynamique.

Par définition, nous avons :

$$\lambda_j = \frac{F}{C} \bar{u}_j \qquad \text{XI-7}$$

où : C est la vitesse de la lumière ;

F est le faraday ;

λ_j est la conductivité équivalente de l'ion j.

Dans une solution à dilution infinie, nous aurons donc :

$$\lambda_j^\circ = \frac{Fe}{C} |z_j| \omega_j \qquad \text{XI-8}$$

Dans le cas de concentrations finies, les deux forces précédentes sont alors perturbées. En effet, sous l'action du champ extérieur $\vec{X}$, les ions de l'atmosphère de j n'ont plus une distribution sphérique, ce qui impose une force nouvelle à l'ion j, cette force étant due à la perturbation du champ agissant sur l'ion j. De plus les ions de l'atmosphère, en se déplaçant, entraînent des molécules de solvant dans le sens opposé au déplacement de l'ion j, ceci entraîne une autre force agissant sur l'ion j, appelée "force d'électrophorèse".

Nous aurons donc, pour les forces agissant sur l'ion j :

- la force électrique due au champ extérieur

$$\vec{F}_1 = e_j \vec{X} \qquad \text{XI-9}$$

- la force électrique due à la perturbation du champ

$$\vec{F}_2 = e_j \vec{\Delta X}_j \qquad \text{XI-10}$$

- la force hydrodynamique

$$\vec{F}_3 = - \frac{\vec{v}_j}{\omega_j} \qquad \text{XI-11}$$

- la force dite "d'électrophorèse" traduisant la perturbation de la vitesse relative de j par rapport au solvant.

$$\vec{F}_4 = \frac{\vec{\Delta v}_j}{\omega_j} \qquad \text{XI-12}$$

En régime stationnaire, la résultante de ces forces est nulle. Nous aurons donc :

$$e_j\vec{X} + e_j\Delta\vec{X}_j - \frac{\vec{v}_j}{\omega_j} + \frac{\Delta\vec{v}_j}{\omega_j} = 0 \qquad \text{XI-13}$$

Nous obtenons alors pour la vitesse limite de l'ion j :

$$\vec{v}_j = e_j\omega_j(\vec{X} + \Delta\vec{X}_j) + \Delta\vec{v}_j \qquad \text{XI-14}$$

Pour la conductivité équivalente de l'ion j, nous aurons :

$$\boxed{\lambda_j = \lambda_j^\circ\left(1 + \frac{\Delta X_j}{X}\right) + \frac{F|e_j|\Delta v_{jx}}{Ce_jX}} \qquad \text{XI-15}$$

Nous n'avons plus qu'à porter les expressions de $(\Delta X_j)/X$ et de $(\Delta v_j)/X$ dans cette expression pour obtenir la conductivité équivalente de l'ion j dans la solution.

Vu la complexité de ces expressions, les calculs seront désormais poursuivis à l'aide de développements limités en fonction de la variable κa.

Nous effectuerons ces développements limités jusqu'aux termes en $\kappa^3 a^3$ compris, bien que la deuxième approximation développée précédemment ne conduise qu'à une partie de ces termes en $\kappa^3 a^3$. Nous calculerons cependant ces termes, afin d'avoir une relation susceptible d'être comparée avec celles obtenues par d'autres auteurs pour un électrolyte pur.

A - EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA CONDUCTIVITE EQUIVALENTE D'UN ION j DANS LA SOLUTION

Pour les développements limités des différents termes de λ_j, nous obtenons alors :

Pour le champ de relaxation :

$$\frac{\Delta_1 X_j}{X} \# -\frac{\kappa e_j}{3DkT}\sum_{p=2}^{s}(1-q_p^{1/2})X_j^p(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)+\frac{\kappa^2 a^2}{6}e_j\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{e_ie_j(\omega_i+\omega_j)}-\frac{\kappa^3a^2e_j}{18\,DkT}\sum_{p=2}^{s}(1-q_p^{1/2})(3+q_p)X_j^p(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)$$

XI-16

$$+\frac{\kappa^2 ae_j}{6\,DkT}\sum_{p=2}^{s}(1-q_p)X_j^p(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)-\frac{\kappa^3a^3}{6}e_j\sum_{p=2}^{s}q_p^{1/2}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{e_ie_j(\omega_i+\omega_j)}$$

$$\frac{\Delta_2 X_j}{X} \# \frac{\kappa^2 e_j}{6(DkT)^2}\ln\kappa a\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i e_i e_j(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j}-\frac{\kappa^3 ae_j}{6(DkT)^2}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i e_i e_j(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j}+\frac{\kappa^2\ln\kappa ae_j}{24\,\pi\eta DkT}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i-e_j)}{\omega_i+\omega_j}$$

$$+\frac{\kappa^2 e_j}{6(DkT)^2}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i e_i e_j(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j}\left(\gamma+\frac{q_p(q_p+2)\ln(2+q_p^{1/2})+(1-q_p^2)\ln(1+q_p^{1/2})}{2q_p}-\frac{2+q_p^{1/2}+2q_p}{4\,q_p^{1/2}}\right)-\frac{\kappa^3 ae_j}{24\pi\eta DkT}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i-e_j)}{\omega_i+\omega_j}\frac{8+9q_p^{1/2}}{12}$$

$$-\frac{\kappa^2 e_j}{6(DkT)^2}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i e_i e_j}{\omega_i+\omega_j}\sum_{\ell=2}^{s}(\omega_iX_j^\ell-\omega_jX_i^\ell)\frac{t_\sigma X_\sigma^\ell e_\sigma}{q_\ell}\left[(1-q_p-q_\ell)\ln(1+q_p^{1/2}+q_\ell^{1/2})+q_pq_\ell\ln(2+q_p^{1/2})-(1-q_p)(1-q_\ell)\ln(1+q_p^{1/2})-q_\ell^{1/2}(1-q_\ell^{1/2})(1-q_p^{1/2}\right]$$

$$+\frac{\kappa^2 e_j}{24\pi\eta DkT}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i-e_j)}{\omega_i+\omega_j}\left[\gamma+\frac{(q_p-1)^2\ln(1+q_p^{1/2})-q_p(q_p-4)\ln(2+q_p^{1/2})}{2q_p}-\frac{6+13q_p^{1/2}-6q_p}{12q_p^{1/2}}\right]-\frac{\kappa^2 ae_j}{6DkT}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j}$$

XI-17

$$+\frac{\kappa^2 e_j}{9(DkT)^2}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j}\sum_{\ell=2}^{s}(e_i^2\omega_iX_i^\ell-e_j^2\omega_jX_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell e_\sigma)\frac{1-q_\ell^{1/2}}{1+q_p^{1/2}}+\frac{\kappa^3a^2e_j}{6DkT}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j}\frac{4+3q_p^{1/2}}{6}$$

$$-\frac{\kappa^3 ae_j}{18(DkT)^2}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j}\sum_{\ell=2}^{s}(e_i^2\omega_iX_i^\ell-e_j^2\omega_jX_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell e_\sigma)\frac{(1-q_\ell^{1/2})(2+q_p^{1/2}+q_\ell^{1/2})}{1+q_p^{1/2}}+\frac{\kappa^2 ae_j}{36\pi\eta}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_j-e_i)}{e_ie_j(\omega_i+\omega_j)}$$

$$-\frac{\kappa^3a^2e_j}{18DkT}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{e_ie_j(\omega_i+\omega_j)}\sum_{\ell=2}^{s}(e_i^2\omega_iX_i^\ell-e_j^2\omega_jX_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell e_\sigma)(1-q_\ell^{1/2})-\frac{\kappa^3a^2e_j}{36\pi\eta}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_j-e_i)}{e_ie_j(\omega_i+\omega_j)}(1+q_p^{1/2})$$

$$-\frac{\kappa^3a^2e_j}{18DkT}\sum_{p=2}^{s}X_j^p\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^p\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j}\sum_{\ell=2}^{s}e_i^2\omega_iX_i^\ell-e_j^2\omega_jX_j^\ell)\sum_{j=1}^{s}t_jX_j^\ell\sum_{i=1}^{s}\frac{\mu_i(e_i\omega_i-e_j\omega_j)}{e_ie_j(\omega_i+\omega_j)}\frac{1}{1+q_p^{1/2}}$$

Pour la composante suivant l'axe x de la perturbation de vitesse :

$$\frac{\Delta_1 v_{jx}}{X} \# - \frac{\kappa e_j}{6\pi\eta} + \frac{\kappa^2 a e_j}{6\pi\eta} - \frac{\kappa^3 a^2 e_j}{6\pi\eta} \qquad \text{XI-18}$$

$$\frac{\Delta_2 v_{jx}}{X} \# - \frac{\kappa^2 \ln \kappa a}{12\pi\eta DkT} e_j^2 \sum_{i=1}^{s} \mu_i e_i - \frac{\kappa^2 e_j}{12\pi\eta DkT} \sum_{i=1}^{s} \mu_i e_i (\gamma + \ln 2) + \frac{\kappa^3 a e_j^2}{6\pi\eta DkT} \sum_{i=1}^{s} \mu_i e_i - \frac{\kappa^2 a e_j}{24\pi\eta} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i(\omega_i+\omega_j)} + \frac{\kappa^3 a^2 e_j}{24\pi\eta} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i(\omega_i+\omega_j)}$$

$$- \frac{\kappa^2 a^2}{24\pi\eta} DkT \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i^2(\omega_i+\omega_j)} - \frac{\kappa^3 a^2 e_j}{36\pi\eta} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{e_i(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1-q_p^{1/2}) + \frac{e_j^2 \kappa^2 \ln \kappa a}{24\pi\eta DkT} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} - \frac{\kappa^2 a e_j}{48\pi\eta} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i(\omega_i+\omega_j)}$$

$$+ \frac{e_j^2 \kappa^2}{12\pi\eta DkT} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \left(\frac{\gamma}{2} + \ln 2 - \frac{3}{4} \right) - \frac{e_j^2 \kappa^3 a}{48\pi\eta DkT} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} + \frac{\kappa^3 a e_j}{36\pi\eta DkT} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1-q_p^{1/2})$$

$$+ \frac{\kappa^2 e_j}{24\pi\eta DkT} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p) \frac{(1+q_p)\ln(1+q_p^{1/2}) - 2q_p \ln 2 - q_p^{1/2}(1-q_p^{1/2})}{q_p} \qquad \text{XI-19}$$

Pour les termes "cinétiques"

$$\frac{\Delta_2 X_{j,p}}{X} \# \frac{\kappa^3 a^3}{9} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{e_i(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p e_\sigma)(1-q_p^{1/2}) + \frac{\kappa^2 a^2}{6} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i(\omega_i+\omega_j)} - \frac{\kappa^3 a^3}{6} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i(\omega_i+\omega_j)} + \frac{\kappa^2 a^3}{6} DkT \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (e_i\omega_i - e_j\omega_j)}{e_i e_j (\omega_i+\omega_j)} \qquad \text{XI-20}$$

Nous pouvons définir la force ionique du milieu par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{s} c_i z_i^2 \qquad \text{XI-21}$$

c_i : concentration de l'espèce i en mole par litre ;

z_i : rapport entre la charge e_i de l'ion i et la charge e du proton.

Nous avions posé, par définition :

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\Gamma_0}{DkT} \qquad \text{avec} \qquad \Gamma_0 = \sum_{i=1}^{s} n_i e_i^2$$

où n_i est le nombre d'ions par unité de volume (cm^3).

Nous aurons donc :

$$n_i = 10^{-3} N c_i \qquad \text{XI-22}$$

N représentant le nombre d'Avogadro.

Ceci nous conduit aux relations :

$$\Gamma_0 = 2 N e^2 10^{-3} I \qquad \text{XI-23}$$

$$\kappa^2 = \frac{8\pi N e^2}{1000 D k T} I \qquad \text{XI-24}$$

$$\frac{\kappa}{I^{1/2}} = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{1000 k}} (DT)^{-1/2} \qquad \text{XI-25}$$

Par analogie avec les résultats obtenus par différents auteurs ([83]), nous développerons λ_j de la manière suivante :

$$\lambda_j = \lambda_j^\circ - S_j^m I^{1/2} + E_j'^m I \ln I + J_{1j}^m I - J_{2j}^m I^{3/2} \qquad \text{XI-26}$$

Les différents coefficients de cette relation se développent de la manière suivante :

$$S_j^m = \alpha_j^m \lambda_j^\circ + \beta_j^m \qquad \text{XI-27}$$

$$E'^m_j = E'^m_{1j} \lambda_j^\circ - E''^m_{2j} \qquad \text{XI-28}$$

$$J^m_{1j} = \sigma^m_{1j} \lambda_j^\circ + \sigma^m_{2j} \qquad \text{XI-29}$$

$$J^m_{2j} = \sigma^m_{3j} \lambda_j^\circ + \sigma^m_{4j} \qquad \text{XI-30}$$

En introduisant les différents développements limités dans la relation XI-15 et en identifiant le résultat obtenu à XI-26, en utilisant les relations XI-27 à XI-30, nous obtiendrons alors les différents coefficients de l'équation de conductivité.

Afin de soulager l'écriture, nous pouvons introduire le paramètre b défini par la relation :

$$b = \frac{e^2}{aDkT} \qquad \text{XI-31}$$

Nous obtenons alors les résultats suivants :

Coefficients de S_j^m

$$\alpha_j^m = \frac{\kappa ab}{3I^{1/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} (1-q_p^{1/2}) X_j^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma) \qquad \text{XI-32}$$

$$\beta_j^m = \frac{F e \kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} |z_j| \qquad \text{XI-33}$$

Examen du résultat

Nous pouvons tout d'abord constater que ces deux premiers termes, constituant les coefficients de la loi limite, sont indépendants de la distance minimale d'approche a. D'autre part, le résultat que nous obtenons là est identique à celui obtenu par ONSAGER-KIM ([68]) pour des ions ponctuels.

Coefficients de E_j^m

Pour les coefficients E'^m_{1j} et E''^m_{2j}, nous aurons :

$$E'^m_{1j} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{12\, I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i z_i z_j (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i + \omega_j} \qquad \text{XI-34}$$

$$E''^{m}_{2j} = - \frac{\kappa ab}{8I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j|z_j|\omega_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i - z_j)}{\omega_i + \omega_j} \qquad \text{XI-35}$$

$$- \frac{\kappa ab}{8I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j|z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i + \omega_j} + \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j|z_j| \sum_{i=1}^{s} \mu_i z_i$$

D'après la relation XI-31, nous voyons que le produit ab est indépendant de la distance minimale d'approche a. Nous remarquons donc que les deux coefficients que nous venons de déterminer sont indépendants de la distance minimale d'approche, a.

Remarque

Afin de simplifier les relations précédentes, nous pouvons poser :

$$S = \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} a_{ij} \qquad \text{XI-36}$$

où a_{ij} est une expression dépendant de i et de j, mais indépendante de p.

Cette expression peut encore se mettre sous la forme :

$$S = \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{k=1}^{s} t_k X_k^p \sum_{i=1}^{s} a_{ik} = \sum_{k=1}^{s} \sum_{i=1}^{s} a_{ik} \sum_{p=2}^{s} t_k X_k^p X_j^p \qquad \text{XI-37}$$

Or, d'après ONSAGER ([68]), on peut écrire :

$$\sum_{p=1}^{s} t_k X_k^p X_j^p = \delta_{kj} \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta_{kj} = 0 \text{ pour } k \neq j \\ \delta_{kj} = 1 \text{ pour } k = j \end{cases} \qquad \text{XI-38}$$

De cette relation et de celles de définition du paragraphe IV, on déduit :

$$\sum_{p=2}^{s} t_k X_k^p X_j^p = \delta_{kj} - \frac{\mu_k}{\omega_j} \left(\sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i} \right)^{-1} \qquad \text{XI-39}$$

D'où l'on tire :

$$S = \sum_{k=1}^{s} \sum_{i=1}^{s} a_{ik}\delta_{kj} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i} \right)^{-1}}{\omega_j} \sum_{k=1}^{s} \sum_{i=1}^{s} \mu_k a_{ik} \qquad \text{XI-40}$$

Or, si $(\mu_k\ a_{ik})$ est antisymétrique en i et k, on peut montrer que l'on a la relation :

$$\sum_{k=1}^{s} \sum_{i=1}^{s} \mu_k a_{ik} = 0 \qquad \text{XI-41}$$

Dans ce cas particulier, nous aurons la relation :

$$S = \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_{jp} \sum_{i=1}^{s} a_{ij} = \sum_{i=1}^{s} a_{ij} \qquad \text{XI-42}$$

En portant la relation XI-42 dans les relations XI-34 et XI-35, nous aurons :

$$E'^{m}_{1j} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{12\ I}\ z_j^2 \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i z_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i + \omega_j} \qquad \text{XI-43}$$

$$E''^{m}_{2j} = -\frac{\kappa ab}{8I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}}\ z_j|z_j| \left[\omega_j \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i - z_j)}{\omega_i + \omega_j} + \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i + \omega_j} \right] + \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}}\ z_j|z_j| \sum_{i=1}^{s} \mu_i z_i \qquad \text{XI-44}$$

Examen du résultat

Nous obtenons là un résultat identique à celui déjà obtenu par CHEN ([70]). Il faut noter dès à présent que nous ne pourrons pas comparer les résultats obtenus pour les autres coefficients, car ONSAGER-KIM ([68]) ont arrêté leur développement au terme en $I^{1/2}$ et CHEN ([70]) a conduit son développement jusqu'au terme en I ln I. Le développement auquel nous arrivons comportant des termes en I et $I^{3/2}$, nous ne pourrons plus, pour le cas du mélange, comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs. Les seules comparaisons possibles le seront alors dans le cas particulier de l'électrolyte pur.

Coefficients de J_{ij}^{m}

Pour le terme σ_{ij}^{m}, nous obtenons :

$$\sigma_{ij}^{m} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i z_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^2} + \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^\ell - z_j^2\omega_j X_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell z_\sigma) \frac{2(1-q_\ell^{1/2})}{3(1+q_p^{1/2})}$$

$$+ \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i z_i z_j (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \left[\gamma + \frac{q_p(q_p+2)\ln(2+q_p^{1/2}) + (1-q_p^2)\ln(1+q_p^{1/2})}{2q_p} - \frac{2+q_p^{1/2}+2q_p}{4q_p^{1/2}} + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}} \right] + \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} (1-q_p) X_j^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma) \frac{1}{b}$$

$$- \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{1}{b} + \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^2} + \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i z_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^3}$$

$$- \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i z_i z_j}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (\omega_i X_j^\ell - \omega_j X_i^\ell) \frac{(t_\sigma X_\sigma^\ell z_\sigma)}{q_\ell} \left\{ (1-q_p-q_\ell)\ln(1+q_p^{1/2}+q_\ell^{1/2}) + q_p q_\ell \ln(2+q_p^{1/2}) - (1-q_p)(1-q_\ell)\ln(1+q_p^{1/2}) - q_\ell^{1/2}(1-q_\ell^{1/2})(1-q_p^{1/2}) \right\}$$

XI-45

Nous obtenons, pour ce coefficient une relation assez complexe que nous allons un peu simplifier. Pour cela, nous pouvons écrire la relation ([68]) :

$$q_p X_j^p = \sum_{i=1}^{s} h_{ji} X_i^p \qquad \text{XI-46}$$

avec :
$$h_{ji} = \delta_{ji} \sum_{i=1}^{s} \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_i+\omega_j} + \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_i+\omega_j} \qquad \text{XI-47}$$

Nous aurons donc :
$$(1-q_p)X_j^p = X_j^p \left\{ 1 - \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i\omega_i}{\omega_i+\omega_j} \right\} - \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i\omega_i}{\omega_i+\omega_j} X_i^p \qquad \text{XI-48}$$

Or, par définition on a :
$$\sum_{i=1}^{s} \mu_i = 1 \qquad \text{XI-49}$$

La relation XI-48 s'écrira alors :
$$(1-q_p)X_j^p = \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(\omega_j X_j^p - \omega_i X_i^p)}{\omega_i+\omega_j} \qquad \text{XI-50}$$

Nous pourrons écrire la relation :
$$z_j \sum_{p=2}^{s} (1-q_p) X_j^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma) = z_j \sum_{p=2}^{s} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(\omega_j X_j^p - \omega_i X_i^p)}{\omega_i+\omega_j} \sum_{k=1}^{s} t_k X_k^p z_k \qquad \text{XI-51}$$

En développant cette relation et en employant la relation XI-39, nous obtiendrons :

$$z_j \sum_{p=2}^{s} (1-q_p) X_j^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma) = - z_j \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \qquad \text{XI-52}$$

En portant XI-42 et XI-52 dans XI-45, nous aurons : XI-53

$$\sigma_{ij}^{m} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i z_i z_j (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \left[\gamma + \frac{q_p(q_p+2)\ln(2+q_p^{1/2}) + (1-q_p^2)\ln(1+q_p^{1/2})}{2q_p} - \frac{2+q_p^{1/2}+2q_p}{4q_p^{1/2}} + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}} \right]$$

$$- \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i z_i z_j}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (\omega_i X_j^\ell - \omega_j X_i^\ell) \frac{(t_\sigma X_\sigma z_\sigma)}{q_\ell} \left[(1-q_p-q_\ell)\ln(1+q_p^{1/2}+q_\ell^{1/2}) + q_p q_\ell \ln(2+q_p^{1/2}) - (1-q_p)(1-q_\ell)\ln(1+q_p^{1/2}) - q_\ell^{1/2}(1-q_\ell^{1/2})(1-q_p^{1/2}) \right]$$

$$+ \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^\ell - z_j^2\omega_j X_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell z_\sigma) \frac{2(1-q_\ell^{1/2})}{3(1+q_p^{1/2})} - \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i z_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{2z_i^2 z_j^2 b^2 - 2z_i z_j b - 1}{b^3}$$

Pour le coefficient σ_{2j}^{m}, nous aurons :

$$\sigma_{2j}^{m} = \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} z_j |z_j| \omega_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i - z_j)}{\omega_i+\omega_j} \left[\gamma + \frac{(q_p-1)^2 \ln(1+q_p^{1/2}) - q_p(q_p-4)\ln(2+q_p^{1/2})}{2q_p} - \frac{6+13q_p^{1/2}-6q_p}{12q_p^{1/2}} + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}} \right]$$

$$+ \frac{\kappa ab}{6I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} z_j |z_j| \omega_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_j - z_i)}{z_i z_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b} + \frac{\kappa ab}{I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} |z_j| \frac{1}{b} - \frac{\kappa ab}{2I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} z_j |z_j| \sum_{i=1}^{s} \mu_i z_i (\gamma + \ln 2 + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}})$$

$$- \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b} - \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i^2 z_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^2} - \frac{\kappa ab}{8I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b} \qquad \text{XI-54}$$

$$+ \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} z_j |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} (\gamma + 2\ln 2 - \frac{3}{2} + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}})$$

$$+ \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} z_j |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma) \frac{(1+q_p)\ln(1+q_p^{1/2}) - 2q_p \ln 2 - q_p^{1/2}(1-q_p^{1/2})}{q_p}$$

En employant la relation XI-42 et en simplifiant, cette relation s'écrira :

$$\sigma_{2j}^{m} = \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j|z_j|\omega_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i-z_j)}{\omega_i+\omega_j} \left(\gamma + \frac{(q_p-1)\ln(1+q_p^{1/2}) - q_p(q_p-4)\ln(2+q_p^{1/2})}{2q_p} - \frac{6+13q_p^{1/2}-6q_p}{12q_p^{1/2}} + \ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}} \right)$$

$$+ \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j|z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma) \frac{(1+q_p)\ln(1+q_p^{1/2}) - 2q_p\ln 2 - q_p^{1/2}(1-q_p^{1/2})}{q_p} + \frac{\kappa ab}{6I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} |z_j|\omega_j \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_j-z_i)}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b}$$

$$+ \frac{\kappa ab}{I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} |z_j| \frac{1}{b} - \frac{\kappa ab}{2I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j|z_j| \sum_{i=1}^{s} \mu_i z_i \left(\gamma + \ln 2 + \ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}}\right) - \frac{\kappa ab}{8I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \frac{3}{b}$$

$$- \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i^2 z_j(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^2} + \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j|z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \left(\gamma + 2\ln 2 - \frac{3}{2} + \ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}}\right)$$

XI-55

Examen des résultats

Nous ne pouvons plus ici comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs, car, à notre connaissance, ces coefficients n'ont pas été calculés pour un mélange d'électrolytes. Ces expressions, malgré l'emploi de relations de simplifications, sont assez complexes. Nous pouvons remarquer toutefois que ces coefficients dépendent de la distance minimale d'approche, soit directement, soit par l'intermédiaire du paramètre b qui est lui-même une fonction de a.

Coefficients de J_{2j}^{m}

$$\sigma_{3j}^{m} = \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{18I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^\ell - z_j^2\omega_j X_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell z_\sigma) \frac{(1-q_\ell^{1/2})(2+q_p^{1/2}+q_\ell^{1/2})}{1+q_p^{1/2}} \frac{1}{b} + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6I^{3/2}} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^3}$$

$$+ \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{18I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^\ell - z_j^2\omega_j X_j^\ell) \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^\ell \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i z_j(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{1+q_p^{1/2}} \frac{1}{b^2} + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} q_p^{1/2} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i z_j(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^3}$$

$$+ \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{18I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{z_i z_j(\omega_i+\omega_j)} \sum_{\ell=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^\ell - z_j^2\omega_j X_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell z_\sigma)(1-q_\ell^{1/2}) \frac{1}{b^2} - \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{9I^{3/2}} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma)(1-q_p^{1/2}) \frac{1}{b^3}$$

$$+ \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{18I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} (1-q_p^{1/2})(3+q_p) X_j^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma) \frac{1}{b^2} + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i z_i z_j(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{1}{b} - \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i(z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{4+3q_p^{1/2}}{4} \frac{1}{b^2}$$

XI-56

En utilisant la relation XI-42, nous pouvons écrire :

$$z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^\ell - z_j^2\omega_j X_j^\ell) \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^\ell \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i z_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{1+q_p^{1/2}} = \qquad \text{XI-57}$$

$$z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \left(z_i\omega_i \sum_{k=1}^{s} \frac{\mu_k (z_k\omega_k - z_i\omega_i)}{z_k(\omega_k+\omega_i)} - z_j\omega_j \sum_{k=1}^{s} \frac{\mu_k (z_k\omega_k - z_j\omega_j)}{z_k(\omega_k+\omega_j)} \right) \frac{1}{1+q_p^{1/2}}$$

$$z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{z_i z_j (\omega_i+\omega_j)} \sum_{\ell=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^\ell - z_j^2\omega_j X_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell z_\sigma)(1-q_\ell^{1/2}) = \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^p - z_j^2\omega_j X_j^p)(t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma)(1-q_p^{1/2}) \qquad \text{XI-58}$$

La relation XI-56 s'écrira alors :

$$\begin{aligned}
\sigma_{3j}^{m} = {} & \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{18 I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{\ell=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^\ell - z_j^2\omega_j X_j^\ell)(t_\sigma X_\sigma^\ell z_\sigma) \frac{(1-q_\ell^{1/2})(2+q_p^{1/2}+q_\ell^{1/2})}{1+q_p^{1/2}} \frac{1}{b} \\
& + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6 I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} q_p^{1/2} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i z_j (\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^3} \\
& + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{18 I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \left(z_i\omega_i \sum_{k=1}^{s} \frac{\mu_k (z_k\omega_k - z_i\omega_i)}{z_k(\omega_k+\omega_i)} - z_j\omega_j \sum_{k=1}^{s} \frac{\mu_k (z_k\omega_k - z_j\omega_j)}{z_k(\omega_k+\omega_j)} \right) \frac{1}{1+q_p^{1/2}} \frac{1}{b^2} + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6 I^{3/2}} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^3} \\
& + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{18 I^{3/2}} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (z_i^2\omega_i X_i^p - z_j^2\omega_j X_j^p)(t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma)(1-q_p^{1/2}) \frac{1}{b^2} - \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{9 I^{3/2}} \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma)(1-q_p^{1/2}) \frac{1}{b^3} \\
& + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{18 I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} (1-q_p^{1/2})(3+q_p) X_j^p (t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma) \frac{1}{b^2} + \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6 I^{3/2}} z_j^2 \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i z_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{1}{b} - \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6 I^{3/2}} z_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{4+3q_p^{1/2}}{4} \frac{1}{b^2}
\end{aligned} \qquad \text{XI-59}$$

Après simplification, nous aurons pour le dernier coefficient :

$$\sigma_{4j}^{m} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{4I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j |z_j| \omega_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i - z_j)}{\omega_i + \omega_j} \frac{8+9q_p^{1/2}}{12} \frac{1}{b} - \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{4I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \frac{1}{b^2}$$

$$+ \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j |z_j| \omega_j \sum_{p=2}^{s} X_j^p \sum_{j=1}^{s} t_j X_j^p \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_j - z_i)}{z_i z_j (\omega_i+\omega_j)} (1+q_p^{1/2}) \frac{1}{b^2} - \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j |z_j| \sum_{i=1}^{s} \mu_i z_i \frac{1}{b}$$

$$+ \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{z_i(\omega_i+\omega_j)} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma)(1-q_p^{1/2}) \frac{1}{b^2} + \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} |z_j| \frac{1}{b^2}$$

$$- \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i}{\omega_i+\omega_j} \sum_{p=2}^{s} (\omega_i X_j^p - \omega_j X_i^p)(t_\sigma X_\sigma^p z_\sigma)(1-q_p^{1/2}) \frac{1}{b} + \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{8I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} z_j |z_j| \sum_{i=1}^{s} \frac{\mu_i (z_i\omega_i - z_j\omega_j)}{\omega_i+\omega_j} \frac{1}{b}$$

XI-60

Examen du résultat

Nous obtenons, pour ces deux derniers coefficients, des expressions assez complexes. Nous pouvons remarquer que tous les termes composant ces deux coefficients dépendent du paramètre b, c'est-à-dire de la distance minimale d'approche a.

Nous pouvons maintenant exprimer les différentes constantes en fonction des propriétés physiques du solvant (viscosité, constante diélectrique) et de la température.

Pour les constantes universelles, nous aurons ([82]) :

k	=	$1{,}38054\ 10^{-16}$	erg/degré-molécule
N	=	$6{,}02252\ 10^{23}$	molécules/mole
e	=	$4{,}80298\ 10^{-10}$	u.e.s.c.g.s.
F	=	96487,0	coulomb absolu/équivalent
C	=	$2{,}997925\ 10^{10}$	m/s
T	=	273,15 + t	Kelvin

D'autre part, dans l'eau, nous avons ([82]) :

- à 298,15K D = 78,30 η = 0,8903 centipoise
- à 291,15K D = 80,84 η = 1,053 centipoise

Nous pouvons établir le tableau de constantes suivant :

constante	constante = f(D,T,η)	valeurs dans l'eau à :	
		298,15K	291,15K
$\frac{\kappa}{I^{1/2}}$	$5,0292\ 10^{9}\ (DT)^{-1/2}$	$0,32915\ 10^{8}$	$0,32781\ 10^{8}$
ab	$1,67099 \cdot 10^{-3}\ (DT)^{-1}$	$7,1577\ 10^{-8}$	$7,0995\ 10^{-8}$
$\frac{\kappa ab}{I^{1/2}}$	$8,4036\ 10^{6}\ (DT)^{-3/2}$	2,3560	2,3273
$\frac{\kappa ab}{3I^{1/2}}$	$2,8012\ 10^{6}\ (DT)^{-3/2}$	0,78533	0,77577
$\frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}}$	$41,243\ \eta^{-1}(DT)^{-1/2}$	30,319	25,530
$\frac{\kappa^2a^2b^2}{12I}$	$5,8851\ 10^{12}\ (DT)^{-3}$	0,46256	0,45136
$\frac{\kappa ab}{8I^{1/2}}\ \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}}$	$4,3324\ 10^{7}\ \eta^{-1}(DT)^{-2}$	8,9290	7,4271
$\frac{\kappa^3a^3b^3}{6I^{3/2}}$	$9,8913\ 10^{19}\ (DT)^{-9/2}$	2,1796	2,1010
$\frac{\kappa^2a^2b^2}{6I}\ \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}}$	$4,8544\ 10^{14}\eta^{-1}(DT)^{-7/2}$	28,049	23,047

Nous sommes donc en mesure de calculer la conductivité équivalente d'un ion j quelconque dans un mélange d'ions et, de là, la conductivité de ce mélange.

Nous allons maintenant étudier le cas plus simple de l'électrolyte pur. Les expressions analytiques des coefficients de l'équation de conductivité d'un électrolyte pur peuvent être obtenus à partir des relations précédemment établies.

B - EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA CONDUCTIVITE POUR UN ELECTROLYTE PUR, A DEUX IONS, ASYMETRIQUE

- 1 - Conductivité équivalente ionique

Nous aurons deux espèces ioniques en solution : s = 2. Pour les différents paramètres nécessaires au calcul de la conductivité équivalente, nous aurons :

$$\mu_1 = \frac{z_1}{z_1 - z_2} \qquad \mu_2 = -\frac{z_2}{z_1 - z_2} \qquad \text{XI-61}$$

$$t_1 = \frac{z_1|z_2|\lambda_1^0}{z_1|z_2|\lambda_1^0 - z_2|z_1|\lambda_2^0} \qquad t_2 = -\frac{z_2|z_1|\lambda_2^0}{z_1|z_2|\lambda_1^0 - z_2|z_1|\lambda_2^0} \qquad \text{XI-62}$$

$$\alpha_1^2 = 0 \qquad \alpha_2^2 = \frac{\lambda_1^0\lambda_2^0}{|z_1||z_2|}\,\frac{z_1|z_1|\lambda_1^0 - z_2|z_2|\lambda_2^0}{z_1|z_2|\lambda_1^0 - z_2|z_1|\lambda_2^0} \qquad \text{XI-63}$$

$$\boxed{q = \frac{|z_1|\ |z_2|}{|z_1| + |z_2|}\,\frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{|z_2|\lambda_1^0 + |z_1|\lambda_2^0}} \qquad \text{XI-64}$$

$$N^2 = \frac{1}{z_1 z_2}\,\frac{(|z_2|\lambda_1^0 + |z_1|\lambda_2^0)^2(|z_2|\lambda_1^0 - |z_1|\lambda_2^0)^2}{(z_1|z_2|\lambda_1^0 - z_2|z_1|\lambda_2^0)(z_2|z_2|\lambda_1^0 - z_1|z_1|\lambda_2^0)} \qquad \text{XI-65}$$

$$X_1^2 = \frac{N}{z_1}|z_1||z_2|\,\frac{z_1|z_2|\lambda_1^0 - z_2|z_1|\lambda_2^0}{(|z_2|\lambda_1^0 + |z_1|\lambda_2^0)(|z_2|\lambda_1^0 - |z_1|\lambda_2^0)} \qquad \text{XI-66}$$

$$X_2^2 = \frac{N}{z_2} |z_1||z_2| \frac{z_1|z_2|\lambda_1^0 - z_2|z_1|\lambda_2^0 \ldots}{(|z_2|\lambda_1^0 + |z_1|\lambda_2^0)(|z_2|\lambda_1^0 - |z_1|\lambda_2^0)} \qquad \text{XI-67}$$

Pour les différents coefficients, nous aurons :

$$\alpha_j = \frac{\kappa ab}{3I^{1/2}} z_1 z_2 \frac{z_1|z_2|\lambda_1^0 - z_2|z_1|\lambda_2^0}{z_2|z_2|\lambda_1^0 - z_1|z_1|\lambda_2^0} (1-q^{1/2}) \qquad \text{XI-68}$$

Après simplification, cette expression s'écrit :

$$\boxed{\alpha_j = \frac{\kappa ab}{3I^{1/2}} |z_1||z_2| \frac{q}{1+\sqrt{q}}} \qquad \text{XI-69}$$

$$\boxed{\beta_j = \frac{F\epsilon\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} |z_j|} \qquad \text{XI-70}$$

Nous pouvons remarquer que le coefficient β_j garde la même valeur dans le mélange que dans l'électrolyte pur.

$$\boxed{E'_{1j} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{12I} z_1^2 z_2^2 q} \qquad \text{XI-71}$$

$$\boxed{E''_{2j} = \frac{\kappa ab}{8I^{1/2}} \frac{F\epsilon\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} |z_1||z_2| \left(\frac{(|z_1|+|z_2|)q\lambda_j^0}{\lambda_1^0+\lambda_2^0} + q|z_j| - \frac{2z_j|z_j|(z_1+z_2)}{z_1 z_2} \right)} \qquad \text{XI-72}$$

$$\boxed{\sigma_{1j} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_1^2 z_2^2 q \left(\gamma + \frac{(1-q)^3 \ln(1+q^{1/2}) + q(q^2-q+2)\ln(2+q^{1/2}) + 2q(1-2q)\ln(1+2q^{1/2})}{2q(1-q)} - \frac{6+15q^{1/2}+30q+23q^{3/2}-6q^2}{12q^{1/2}(1+q^{1/2})^2} + \ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}} + \frac{2z_1^2 z_2^2 b^2 + 2|z_1||z_2|b - 1}{|z_1|^3|z_2|^3 b^3} \right)} \qquad \text{XI-73}$$

$$\sigma_{2j} = \frac{\kappa ab}{4I^{1/2}} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} q|z_1||z_2| \left[- \frac{(|z_1|+|z_2|)\lambda_j^0}{\lambda_1^0+\lambda_2^0} \left(\gamma + \frac{(q-1)^2 \ln(1+q^{1/2}) - q(q-4)\ln(2+q^{1/2})}{2q} - \frac{6+13q^{1/2}-6q}{12q^{1/2}} + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}} \right) - |z_j| \left(\gamma+2\ln 2 - \frac{3}{2} + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}}\right) \right.$$

$$\left. + |z_j| \frac{q}{1-q} \frac{(1+q)\ln(1+q^{1/2}) - 2q\ln 2 - q^{1/2}(1-q^{1/2})}{q} - \frac{2z_j|z_j|(z_1+z_2)\left(\gamma+\ln 2+\ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}}\right)}{q|z_1||z_2|} - \frac{(|z_1|+|z_2|)\lambda_j^0}{\lambda_1^0+\lambda_2^0} \frac{2}{3|z_1||z_2|b} \right.$$

$$\left. + \frac{|z_j|}{z_1^2 z_2^2} \frac{1}{b^2} + \frac{4|z_j|}{qb|z_1||z_2|} - \frac{|z_j|}{|z_1||z_2|} \frac{3}{2b} \right] \qquad \text{XI-74}$$

$$\sigma_{3j} = \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6I^{3/2}} q \frac{4(3+3q^{1/2}-2q)z_1^2 z_2^2 b^2 + (24+21q^{1/2}+13q)|z_1||z_2|b + 4(3+6q^{1/2}+5q)}{12(1+q^{1/2})b^3} \qquad \text{XI-75}$$

$$\sigma_{4j} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}} q \left[- (|z_1|+|z_2|) \frac{\lambda_j^0}{\lambda_1^0+\lambda_2^0} \frac{8+9q^{1/2}}{8} \frac{|z_1||z_2|}{b} - (|z_1|+|z_2|) \frac{\lambda_j^0}{\lambda_1^0+\lambda_2^0} (1+q^{1/2}) \frac{1}{b^2} + 6 \frac{|z_j|}{q} \frac{1}{b^2} - |z_j| \frac{3}{2b^2} \right.$$

$$\left. - \frac{6z_j|z_j|(z_1+z_2)}{q} \frac{1}{b} - \frac{q}{1+q^{1/2}} |z_j| \frac{1}{b^2} - |z_1||z_2||z_j| \frac{3}{4b} - \frac{q}{1+q^{1/2}} |z_j||z_1||z_2| \frac{1}{b} \right] \qquad \text{XI-76}$$

Nous obtenons là des relations beaucoup plus simples que dans le cas d'un mélange. Nous ne pouvons pas comparer l'expression analytique de ces coefficients avec celles établies par d'autres auteurs, car nous n'avons pas trouvé de références bibliographiques nous permettant de pouvoir faire une telle comparaison.

- 2 - Conductivité équivalente de l'électrolyte

La conductivité équivalente de l'électrolyte sera donnée par la relation :

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 \qquad \text{XI-77}$$

Nous obtiendrons alors une relation de la forme :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - SI^{1/2} + E'I \ln I + J_1 I - J_2 I^{3/2} \qquad \text{XI-78}$$

avec :

$$\Lambda^\circ = \lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ \qquad \text{XI-79}$$

$$S = \alpha\Lambda^\circ + \beta \qquad \text{XI-80}$$

$$E' = E_1' \Lambda^\circ - E_2'' \qquad \text{XI-81}$$

$$J_1 = \sigma_1\Lambda^\circ + \sigma_2 \qquad \text{XI-82}$$

$$J_2 = \sigma_3\Lambda^\circ + \sigma_4 \qquad \text{XI-83}$$

Après simplifications, nous aurons pour les différents coefficients :

$$\alpha = \frac{\kappa ab}{3I^{1/2}} |z_1||z_2| \frac{q}{1+\sqrt{q}} \qquad \text{XI-84}$$

$$\beta = \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta CI^{1/2}} (|z_1|+|z_2|) \qquad \text{XI-85}$$

$$E_1' = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{12I} z_1^2 z_2^2 q \qquad \text{XI-86}$$

$$E_2'' = \frac{\kappa ab\beta}{8I^{1/2}} |z_1||z_2| \left(2q - \frac{2(z_1+z_2)(z_1|z_1|+z_2|z_2|)}{z_1 z_2 (|z_1|+|z_2|)} \right) \qquad \text{XI-87}$$

$$\sigma_1 = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{6I} z_1^2 z_2^2 q \left(\gamma + \frac{(1-q)^3 \ln(1+q^{1/2}) + q(q^2-q+2)\ln(2+q^{1/2}) + 2q(1-2q)\ln(1+2q^{1/2})}{2q(1-q)} - \frac{6+15q^{1/2}+30q+23q^{3/2}-6q^2}{12q^{1/2}(1+q^{1/2})^2} + \ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}} + \frac{2z_1^2 z_2^2 b^2 + 2|z_1||z_2| b - 1}{|z_1|^3 |z_2|^3 b^3} \right) \qquad \text{XI-88}$$

$$\sigma_2 = \frac{\kappa a b \beta}{4I^{1/2}} q|z_1||z_2| \left[\frac{(q^3-q^2+5q-1)\ln(1+q^{1/2})+q(1-q)(q-4)\ln(2+q^{1/2})-4q\ln 2}{2q(1-q)} + \frac{6+19q^{1/2}-5q-6q^{3/2}}{12q^{1/2}(1+q^{1/2})} + \frac{3}{2} - 2\gamma - 2\ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}} \right.$$

$$\left. - \frac{2(z_1|z_1|+|z_2|z_2)(z_1+z_2)}{q|z_1||z_2|(|z_1|+|z_2|)} \left(\gamma + \ln 2 + \ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}}\right) + \frac{6q+(24-13q)|z_1||z_2|b}{6qz_1^2z_2^2b^2} \right] \qquad \text{XI-89}$$

$$\sigma_3 = \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{6I^{3/2}} q \frac{4(3+3q^{1/2}-3q)z_1^2z_2^2b^2+(24+21q^{1/2}+13q)|z_1||z_2|b+4(3+6q^{1/2}+5q)}{12(1+q^{1/2})b^3} \qquad \text{XI-90}$$

$$\sigma_4 = \frac{\kappa^2 a^2 b^2 \beta}{6I} q \frac{\frac{12+12q^{1/2}-5q-7q^{3/2}-4q^2}{2q(1+q^{1/2})} - \left(\frac{14+23q^{1/2}+17q}{8(1+q^{1/2})} + \frac{6(z_1|z_1|+z_2|z_2|)(z_1+z_2)}{q|z_1||z_2|(|z_1|+|z_2|)} \right) |z_1||z_2|b}{b^2} \qquad \text{XI-91}$$

Nous pouvons remarquer que ces coefficients dépendent des seuls paramètres q et b, et des propriétés des ions constituant l'électrolyte. Nous obtenons des coefficients, jusqu'alors jamais calculés, devant nous permettre d'obtenir la conductivité équivalente d'un électrolyte asymétrique.

C - EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA CONDUCTIVITE POUR UN ELECTROLYTE PUR SYMETRIQUE

- 1 - Conductivité équivalente ionique

Dans le cas particulier de l'électrolyte symétrique, nous aurons : $|z_1| = |z_2| = z$ XI-92

Nous en déduisons : $q = \frac{1}{2}$ XI-93

Le paramètre q devient indépendant de la valence des ions, ainsi que de leur conductivité équivalente limite.

Nous aurons alors, pour les différents coefficients :

$$\alpha_j = \frac{\kappa ab}{3I^{1/2}}\, 0{,}29289\, z^2 \qquad \text{XI-94}$$

$$\beta_j = \frac{Fe\kappa}{6\pi\eta C I^{1/2}}\, z \qquad \text{XI-95}$$

$$E'_{1j} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{24I}\, z^4 \qquad \text{XI-96}$$

$$E''_{2j} = \frac{\kappa ab\beta_j}{8I^{1/2}}\, z^2 \left(\frac{\lambda_j^\circ}{\lambda_1^\circ+\lambda_2^\circ} + \frac{1}{2}\right) \qquad \text{XI-97}$$

$$\sigma_{1j} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{12I}\, z^4 \left(0{,}9073 + \frac{2z^4b^2+2z^2b-1}{z^6b^3} + \ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}}\right) \qquad \text{XI-98}$$

$$\sigma_{2j} = \frac{\kappa ab\beta_j}{4I^{1/2}}\, z^2 \left(-\frac{\lambda_j^\circ}{\lambda_1^\circ+\lambda_2^\circ}\left(1{,}0168 + \frac{2}{3z^2b} + \ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}}\right) - 0{,}3298 - \frac{1}{2}\ln\frac{\kappa a}{I^{1/2}} + \frac{2+13z^2b}{4z^4b^2}\right) \qquad \text{XI-99}$$

$$\sigma_{3j} = \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{12I^{3/2}}\, \frac{0{,}8047z^4b^2+2{,}2137z^2b+1{,}9024}{b^3} \qquad \text{XI-100}$$

$$\sigma_{4j} = \frac{\kappa^2 a^2 b^2 \beta_j}{6I} \left(- \frac{\lambda_j^\circ}{\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ} \frac{1,7955 z^2 b + 1,7071}{b^2} + \frac{5,10355 - 0,5214 z^2 b}{b^2} \right) \qquad \text{XI-101}$$

Nous pouvons donc maintenant calculer la conductivité équivalente pour l'électrolyte pur.

- 2 - Conductivité équivalente de l'électrolyte symétrique

Les différents coefficients s'écriront :

$$\alpha = \frac{\kappa a b}{3 I^{1/2}} 0,29289\ z^2 \qquad \text{XI-102}$$

$$\beta = \frac{F e \kappa}{3 \pi \eta C I^{1/2}} z \qquad \text{XI-103}$$

$$E_1' = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{24 I} z^4 \qquad \text{XI-104}$$

$$E_2'' = \frac{\kappa a b \beta}{8 I^{1/2}} z^2 \qquad \text{XI-105}$$

$$\sigma_1 = \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{12 I} z^4 \left(0,9073 + \frac{2 z^4 b^2 + 2 z^2 b - 1}{z^6 b^3} + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}} \right) \qquad \text{XI-106}$$

$$\sigma_2 = \frac{\kappa a b \beta}{8 I^{1/2}} z^2 \left(-1,6764 + \frac{35}{6 z^2 b} + \frac{1}{z^4 b^2} - 2 \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}}\right) \qquad \text{XI-107}$$

$$\sigma_3 = \frac{\kappa^3 a^3 b^3}{12 I^{3/2}} \frac{0,8047 b^2 z^4 + 2,2137 z^2 b + 1,9024}{b^3} \qquad \text{XI-108}$$

$$\sigma_4 = \frac{\kappa^2 a^2 b^2 \beta}{12 I} \frac{8,5 - 2,8383 z^2 b}{b^2} \qquad \text{XI-109}$$

Le cas particulier de l'électrolyte 1-1 s'obtiendra facilement en posant z = 1 dans les relations précédentes.

Nous obtenons des expressions beaucoup plus faciles d'accès que les expressions établies pour un mélange.

TROISIEME PARTIE

EXPLOITATION DES RÉSULTATS THÉORIQUES

Nous avons donc obtenu ici une nouvelle équation de conductivité s'appliquant, au cas de l'électrolyte 1-1, au cas de l'électrolyte asymétrique et au cas général d'un mélange contenant un nombre quelconque d'espèces ioniques.

Dans le cas général, nous n'avons aucun moyen de comparaison, car, à notre connaissance, il n'existe pas actuellement de relation équivalente à celle que nous présentons dans ce travail. Cependant, nous pourrons faire une comparaison dans le cas de l'électrolyte 1-1.

I - CAS DE L'ELECTROLYTE 1-1 PUR

A - COMPARAISON DES DIFFERENTES EXPRESSIONS ANALYTIQUES DE LA CONDUCTIVITE

Dans le cas particulier de l'électrolyte 1-1, un certain nombre d'auteurs ([19,83,44,47]) ont établi des relations tout à fait semblables. Nous avons développé ces relations d'une manière similaire, de façon à pouvoir les comparer ; les expressions des différents coefficients ainsi obtenus sont présentées dans le tableau figurant en annexe 1.

A l'examen de ce tableau, nous pouvons remarquer que ces relations ont un seul coefficient identique : le coefficient du terme en $C^{1/2}$ de la loi limite établie par ONSAGER ([2,3]). A partir du terme en C ln C, les coefficients, quoique différents d'un auteur à l'autre, présentent cependant certaines analogies. Nous allons maintenant examiner les causes de ces divergences.

Le modèle initial choisi par les différents auteurs, dont nous comparons les relations, est le même, à savoir, un modèle d'ions ponctuels se déplaçant dans un continuum et affectés d'une distance minimale d'approche. Tous les auteurs sont donc amenés à résoudre l'équation différentielle II-6.

Calcul de le perturbation du champ

La méthode de calcul de la perturbation du champ est différente suivant les auteurs. Nous pouvons considérer deux méthodes d'approche pour le calcul de cette perturbation :

- celle employée par PITTS ([44]) ;
- celle employée par FUOSS et coll. ([47,83,19]), méthode également employée dans ce travail.

PITTS calcule la force agissant sur un ion, il en déduit la perturbation du champ, à partir de la densité de charge entourant l'ion central et de la relation :

$$F_j = - \frac{e_j}{D} \int_a^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \rho_J \cos\theta \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, dr$$

La méthode employée par FUOSS (utilisée dans ce travail) consiste à calculer la perturbation du champ à l'aide de la relation :

$$\Delta\vec{X}_j = - (\vec{grad}\ \Psi_j')_{r=a}$$

On peut déjà noter, au niveau du calcul du champ de relaxation, une première divergence entre ces auteurs. Cette différence apparaît lors du calcul de la force agissant sur un ion j, au voisinage d'un ion i. Pour FUOSS (et dans ce travail), on a :

$$\vec{K}_{ij} = e_j \vec{X} - e_j (\vec{grad}_1\ \psi_j')_{r=a} - e_j (\vec{grad}_1\ \psi_i)$$

PITTS, au cours de son traitement, néglige le deuxième terme de cette expression. Cette approximation n'a aucune conséquence lors d'une résolution du type premier ordre, mais revient à négliger la perturbation du champ du premier ordre dans le calcul d'une partie de la perturbation du second ordre.

FUOSS garde cette expression complète, mais au cours du développement, comme l'a montré JUSTICE ([92]), il obtient un terme de perturbation du champ de signe contraire à celui attendu. Dans ce travail, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de FUOSS, nous avons provisoirement conservé le signe obtenu par cet auteur.

Nous pouvons donc remarquer que le résultat obtenu par PITTS en négligeant ce terme est plus exact que celui de FUOSS. L'utilisation de ce signe n'introduit qu'une erreur assez faible, dans l'équation de conductivité sur le terme en C. Le coefficient J_1 n'est donc exact pour aucun des auteurs cités.

A ce stade, pour le calcul du champ de relaxation, nous pouvons remarquer que FUOSS, comme PITTS, ont utilisé des méthodes de calcul de la perturbation du champ propres à l'ordre d'approximation considéré. En sorte que si l'on voulait, dans le formalisme de FUOSS-ACCASCINA ([83]) par exemple, faire une résolution pour une troisième approximation, il faudrait repartir des équations différentielles initiales et refaire un traitement similaire à celui de la deuxième approximation. A ce point de vue, nous pouvons donc remarquer l'intérêt de la relation générale que nous avons établie pour une approximation d'ordre t quelconque.

Au passage, on remarquera également l'avantage de la méthode mathématique générale de résolution que nous avons proposée, car, contrairement à ce qui est fait par FUOSS ACCASCINA ([83]) qui sont obligés de découper la résolution de la seconde approximation en quatre parties, nous pouvons faire cette résolution en une seule fois. De ce fait, nous avons été conduit à abandonner la direction dans laquelle nous nous étions engagé antérieurement ([96]) pour cette résolution.

Traitement de l'électrophorèse

Comme pour le calcul du champ de relaxation, PITTS([44]) FUOSS et coll. ([83,47]) traitent l'électrophorèse de façons différentes.

PITTS effectue le traitement de l'électrophorèse en calculant la force hydrodynamique à partir du champ de vitesse et de la pression. Cette force hydrodynamique totale se décompose en deux termes :

- un premier terme qui est la loi de STOKES
- un deuxième terme qui est la force dite "d'électrophorèse"

FUOSS-ACCASCINA ([83]) effectuent le calcul direct de la force d'électrophorèse à partir des fonctions de distribution et du champ appliqué à l'ion de référence. A ce niveau, ces derniers auteurs font une approximation qui consiste à prendre pour champ appliqué à l'ion de référence, le champ extérieur appliqué à la solution. Puis, à la fin de la résolution, ces auteurs multiplient le résultat obtenu par $1 + \frac{\Delta X}{X}$ pour tenir compte du fait que le champ appliqué à l'ion de référence est un champ perturbé. Or, il est facile de montrer que ce traitement n'est pas rigoureux, car la perturbation locale de la force appliquée n'est pas due à la seule perturbation du champ appliqué, comme le montre la relation II-19.

Dans ce travail, pour le calcul de l'électrophorèse, nous avons employé la méthode de FUOSS, mais en prenant pour la force agissant sur l'ion de référence l'expression plus complète donnée par la relation II-19 et nous avons fait intervenir le mouvement brownine. Ceci nous conduit à un résultat différent de celui obtenu par ces deux auteurs. La différence ne se fait sentir qu'à partir du terme en C ln C. En effet, pour ces auteurs, le coefficient de ce terme s'écrit $E_1' \Lambda^\circ - E_2'$, alors que nous obtenons $E_1' \Lambda^\circ - 2E_2'$, résultat identique à celui obtenu par JUSTICE qui, en 1970, a modifié l'expression obtenue par FUOSS-HSIA afin de tenir compte de la perturbation de la force appliquée dans le calcul de l'effet électrophorétique. Ce dernier résultat avait déjà été obtenu par CHEN ([70]) en 1969, lors du calcul du terme en I ln I pour un mélange d'électrolytes.

En résumé, on doit donc conclure que, malgré un modèle identique au départ, les différents auteurs ne faisant pas les mêmes approximations au cours des calculs, ne peuvent obtenir la même expression analytique de la conductivité. La différence entre les différentes expressions des coefficients J_1, J_2, E' peut donc s'expliquer, au moins en partie, par la diversité des approximations.

Nous pouvons aussi déjà remarquer que les coefficients J_1 et J_2 de l'équation de conductivité ne sont donc, de ce fait, pas complets, avant même que d'envisager l'existence possible de termes d'ordre C ou $C^{3/2}$ qui pourraient provenir d'une éventuelle résolution pour une troisième approximation.

B - METHODES MATHEMATIQUES DE TRAITEMENT DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous envisagerons le cas général d'un électrolyte associé, le cas particulier de l'électrolyte non associé se déduisant du premier cas en posant $K_A = 0$ ou encore $\gamma = 1$, dans la relation (2) donnée dans l'annexe 2.

Le problème qui se pose maintenant est de déterminer les trois paramètres Λ°, a, K_A entrant dans l'équation de conductivité à partir des données expérimentales (Λ, C).

L'ajustement des paramètres sera fait à l'aide d'une méthode de moindres carrés, même si les paramètres à déterminer n'entrent pas en jeu d'une façon linéaire dans l'expression analytique devant représenter la variation de la conductivité équivalente en fonction de la concentration. La mise en oeuvre d'une telle méthode est exposée dans l'annexe 3.

Comme on peut le voir dans l'annexe 4, trois possibilités de détermination des paramètres s'offrent à nous. Nous devons donc choisir l'une de ces méthodes d'exploitation.

On doit tout d'abord se souvenir que nous avons arrêté les développements du calcul de l'équation de conductivité aux termes d'ordre $C^{3/2}$ compris, les termes d'ordre

supérieur étant négligés. Nous avons d'autre part établi que les fonctions $J_1(\Lambda^\circ,a)$ et $J_2(\Lambda^\circ,a)$ étaient des fonctions incomplètes. Nous sommes donc en présence d'une équation de conductivité nécessairement tronquée.

Toutes ces raisons nous conduisent donc à éliminer la méthode 3 d'exploitation, car, les fonctions $J_1(\Lambda^\circ,a)$ et $J_2(\Lambda^\circ,a)$ étant incomplètes, les paramètres a et K_A (et aussi Λ°, mais d'une façon moins marquée) absorberont tous les écarts systématiques existant entre la courbe expérimentale $\Lambda = f(c)$ et la courbe calculée à l'aide de la fonction théorique. Les paramètres déterminés par cette méthode n'auraient plus alors beaucoup de signification.

La méthode 1 d'exploitation conduit à déterminer les paramètres Λ°, J_1, J_2, K_A. Le paramètre K_A absorberait ici aussi les erreurs systématiques que l'on peut avoir entre la courbe expérimentale et la courbe calculée. Mais, la raison principale de l'abandon de cette méthode d'exploitation réside dans le fait que l'on extrait de J_1 et de J_2 deux valeurs du paramètre a, a_{J_1} et a_{J_2}, qui sont différentes. Ce résultat était évident à priori, dans la mesure où les coefficients J_1 et J_2 ne sont pas complets. Il est clair que l'existence de deux valeurs différentes du paramètre a n'a pas de sens physique. Pour lever cette ambiguité, nous n'utiliserons pas cette méthode.

Nous retiendrons donc la méthode 2 d'exploitation qui consiste à déterminer les paramètres Λ°, J_1', J_2' et à déduire K_A et a de J_1' et J_2'. Les valeurs de K_A et a seront évidemment entachées d'erreur, puisque les coefficients J_1 et J_2 sont des fonctions tronquées, mais cette méthode présente l'avantage de donner une valeur unique pour le paramètre a. Nous pouvons cependant remarquer (annexe 5) que l'on obtient des résultats qui se recoupent avec ceux obtenus avec les méthodes 1 et 2 d'exploitation, lorsqu'on les utilise avec la relation que nous avons établie.

Nous pouvons faire un calcul d'erreur approché dans le cas d'un type d'exploitation e, en supposant que les expressions des fonctions J_1 et J_2 ne sont que partiellement calculées. On trouve que les erreurs sur b et K_A résultant d'erreurs systématiques ΔJ_1 et ΔJ_2 sont données par les relations :

$$\Delta b \sim \frac{\dfrac{J_1}{\Lambda^\circ}\dfrac{\Delta J_1}{J_1} \quad \left| \dfrac{J_2}{1{,}55 + A\Lambda^\circ} \right| \dfrac{\Delta J_2}{J_2}}{\left| \dfrac{1}{\Lambda^\circ}\dfrac{\partial J_1}{\partial b} \quad \dfrac{1}{1{,}55 + A\Lambda^\circ}\dfrac{\partial J_2}{\partial b} \right|}$$

$$\Delta K_A \sim \frac{1}{\Lambda^\circ} \left| \frac{\partial J_1}{\partial b} \right| \Delta b + \frac{J_1}{\Lambda^\circ}\frac{\Delta J_1}{J_1}$$

Nous pouvons faire une application numérique pour évaluer l'importance de ces erreurs.

Par exemple (à 298,15K dans l'eau) :

$\Lambda^\circ = 130$ $\qquad$ $b = 2$ $\qquad$ $(a = q)$

$S = 90{,}54$ $\qquad$ $A = 2{,}356$ $\qquad$ $J_1 = 167{,}85$ $\qquad$ $J_2 = 188{,}90$

$$\frac{\partial J_1}{\partial b} = -\,91{,}57 \qquad \frac{\partial J_2}{\partial b} = -\,197{,}14$$

Nous obtiendrons alors :

$$\frac{\Delta a}{a} \# 2{,}50\,\frac{\Delta J_1}{J_1} + 0{,}83\,\frac{\Delta J_2}{J_2}$$

$$\Delta K_A \# 1{,}41\,\frac{\Delta a}{a} + 1{,}29\,\frac{\Delta J_1}{J_1}$$

Si nous supposons par exemple que l'on ne calcule que 95 % du terme J_1 et 80 % du terme J_2, une application numérique conduit à des erreurs majorées :

$$\frac{\Delta a}{a} \# 29\ \% \qquad \text{et} \qquad \Delta K_A \# 0,47$$

soit une erreur de l'ordre de 50 % pour des constantes de valeurs voisines de l'unité.

Si l'on s'intéresse aux valeurs a_{J_1} et a_{J_2} du paramètre a, obtenues lors d'une exploitation du type 1, un calcul d'erreur analogue donne des erruers sur ces paramètres qui sont de l'ordre de 5 % sur a_{J_1} et de l'ordre de 10 % sur a_{J_2}, avec l'inconvénient d'obtenir deux valeurs différentes pour a.

Toutes ces considérations nous montrent, qu'étant donné le développement actuel des approximations, il semble vain d'accorder trop de signification aux valeurs du paramètre a que l'on peut obtenir, car elles sont entachées d'une trop grande incertitude.

C - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC QUELQUES ELECTROLYTES 1-1

Nous avons comparé les résultats obtenus à partir des relations des différents auteurs précités appliquées à des solutions dans l'eau de quatre électrolytes simples, à 298,15K : NaCl et KCl étudiés par FUOSS et coll. ([93]) ; $NaNO_3$ et KNO_3 étudiés par M.C. JUSTICE ([94]). L'examen des résultats présentés dans l'annexe 5 nous permet de remarquer qu'avec trois des relations considérées on obtient des résultats qui restent du même ordre de grandeur, seuls les résultats obtenus à l'aide de la relation de PITTS donnent des valeurs du paramètre q qui sont systématiquement inférieures à celles obtenues à l'aide des relations proposées par les autres auteurs. Il est à remarquer la similitude des valeurs obtenues à partir de la relation FUOSS-JUSTICE 1970, avec "effet Chen", et celles obtenues à partir de la relation que nous avons établie. Ceci provient sans doute du fait que ces deux relations sont les seules à tenir compte de "l'effet Chen" ([70]), alors que les deux autres relations n'en tiennent pas compte.

FUOSS, dans une publication récente ([95]), a développé une nouvelle relation. Il tient compte désormais de la perturbation de la force agissant sur l'ion central pour le calcul de l'électrophorèse. Malheureusement, le résultat final est compliqué du fait qu'il utilise diverses fonctions analytiques suivant les valeurs du produit κa. Les relations qu'il obtient ne peuvent donc être comparées, à ce stade, à celles déjà obtenues par d'autres auteurs.

Nous pouvons remarquer que, dans certains cas, la méthode 1 de détermination à quatre paramètres, a une certaine tendance à donner une constante d'association de valeur plus forte qu'avec la méthode 2. Ceci semble tenir au fait qu'en déterminant un paramètre supplémentaire par rapport à l'exploitation de type 2, on doit pouvoir se permettre une plus grande incertitude sur les paramètres pour obtenir un écart type du même ordre de grandeur.

Nous pouvons aussi remarquer que, dans notre approche du problème, comme dans celle faite par les autres auteurs, nous avons introduit une distance moyenne d'approche qui est la même pour tous les ions. Ceci est une hypothèse peu réaliste, mais difficile à éviter lors d'une première approche du problème. Aussi, il ne faut pas, à notre avis, accorder trop de signification à cette distance minimale d'approche qui doit être considérée, dans l'état actuel des approximations, comme un simple paramètre.

Quant au problème de la constante d'association, à l'heure actuelle, nous sommes en présence de différentes expressions permettant de la calculer. Il semble qu'aucune théorie ne soit cependant vraiment satisfaisante.

Nous pensons donc que, pour l'instant, les paramètres a et K_A ne doivent être considérés que comme des paramètres à l'état pur, qui permettent de se faire une certaine idée des phénomènes à l'échelle des ions, mais qui, surtout, permettent de rattrapper les imperfections du modèle et les insuffisances des développements mathématiques effectués jusqu'alors.

II - CAS DES MELANGES D'ELECTROLYTES

Nous nous limiterons ici au cas des électrolytes 1-1. Comme nous pouvons le constater à partir des relations établies dans le chapitre XI et dans l'annexe 2, la conductivité équivalente d'un ion dans un mélange comportant un nombre quelconque d'espèces ioniques et la conductivité de la solution, ne dépendent que des conductivités équivalentes limites des espèces ioniques, des constantes d'association des électrolytes purs pris séparément et du paramètre a (distance minimale d'approche) que nous devons maintenant définir pour le mélange.

A - DEFINITION DE LA DISTANCE MINIMALE D'APPROCHE DANS UN MELANGE

Nous allons devoir faire un certain nombre d'hypothèses pour le calcul de cette distance minimale d'approche.

- a - définition d'une valeur moyenne a dans une première approximation

Nous ferons intervenir dans cette approximation les seules distances $\bar{a}_{ij}$ (distances minimales d'approche moyennes associées aux couples d'ions i-j) qui seront déterminées pour l'électrolyte pur.

La première approximation consistera à déterminer la valeur moyenne à l'aide d'une statistique du hasard, en négligeant les interactions ioniques. Nous supposerons donc que le nombre des contacts i-j est proportionnel à la concentration "macroscopique" des ions i et j. Pour un mélange d'électrolytes 1-1, si 1 est l'ion commun, on écrira alors :

$$a = \frac{C_1}{I}\frac{C_2}{I}\bar{a}_{12} + \frac{C_1}{I}\frac{C_3}{I}\bar{a}_{13}$$

$\bar{a}_{12}$ et $\bar{a}_{13}$ sont les distances minimales moyennes d'approche déterminées pour les électrolytes purs 12 et 13.

Si l'on pose $\frac{C_1}{I} = 1$ et $\frac{C_3}{I} = x$, nous aurons $\frac{C_2}{I} = 1 - x$.

D'où l'on tire la relation :

$$a = (1-x)\ \bar{a}_{12} + x\ \bar{a}_{13}$$

Dans ce cas, la distance moyenne d'approche dans le mélange apparaît comme une pondération des distances moyennes d'approche relatives aux deux électrolytes composant le mélange, selon la seule composition macroscopique, ce qui donne ici une pondération linéaire.

Un mélange de deux électrolytes 1-1 à ions non communs pourra être réalisé par mélange des électrolytes 1-2 et 3-4. Mais, le même mélange peut être obtenu en mélangeant les électrolytes 1-2, 3-4, 2-3 et 1-4 dans d'autres proportions. Dans ce cas, nous verrons donc apparaître les distances minimales d'approche des quatre électrolytes pouvant être utilisés pour réaliser le mélange.

Nous aurons alors, pour la distance minimale d'approche :

$$a = \frac{C_1}{I}\frac{C_2}{I}\bar{a}_{12} + \frac{C_3}{I}\frac{C_4}{I}\bar{a}_{34} + \frac{C_2}{I}\frac{C_3}{I}\bar{a}_{23} + \frac{C_1}{I}\frac{C_4}{I}\bar{a}_{14}$$

avec : $I = \frac{1}{2}(C_1 + C_2 + C_3 + C_4)$

Nous aurons alors : $a = (1-x)^2\bar{a}_{12} + x^2\bar{a}_{34} + x(1-x)\ \bar{a}_{23} + x(1-x)\ \bar{a}_{14}$

Dans ce cas, la définition de la valeur moyenne de a ne conduit plus à une pondération des distances minimales d'approche aussi simple. Cependant, la relation précédente peut se mettre sous la forme :

$$a = (1-x)\ \bar{a}_{12} + x\ \bar{a}_{34} + x(1-x)(\bar{a}_{23} + \bar{a}_{14} - \bar{a}_{12} - \bar{a}_{34})$$

Nous voyons donc apparaître une pondération linéaire des distances d'approche de deux des électrolytes constituant le mélange, par exemple ceux effectivement utilisés, mais on voit apparaître un terme d'écart à cette loi de pondération linéaire où interviennent toutes les distances d'approche associées à toutes les combinaisons possibles dans le mélange.

REMARQUE

Si les distances $\bar{a}_{ij}$ étaient les véritables distances d'approche entre les ions i et j et non une distance moyenne et si l'on utilisait un modèle de sphères dures, on aurait :

$$\bar{a}_{23} + \bar{a}_{14} - \bar{a}_{12} - \bar{a}_{34} = 0$$

Nous aurions alors une pondération linéaire des distances moyennes d'approche des deux électrolytes composant le mélange. Expérimentalement, pour les électrolytes que nous avons étudiés, une telle relation ne conduit pas à une corrélation satisfaisante des résultats conductométriques.

- b - définition d'une valeur moyenne a dans une seconde approximation

Nous ferons le même raisonnement que précédemment, mais cette fois en tenant compte des concentrations moyennes réelles des espèces aux distances en question.

Nous aurons dans ce cas :

1/ pour l'ion i, compte tenu de tous les contacts qu'il peut avoir, étant donné les concentrations ioniques réelles à sa surface :

$$\bar{a}_i = \frac{\sum_j n_j a_{ij} \, e^{-\frac{z_i z_j e^2}{a_{ij} DkT}}}{\sum_j n_j \, e^{-\frac{z_i z_j e^2}{a_{ij} DkT}}}$$

a_{ij} est ici la distance minimale d'approche réelle pour un couple i-j.

2/ pour le mélange :

$$a = \sum_i \frac{C_i}{\sum_i C_i} \bar{a}_i$$

Cependant, dans cette relation, nous voyons apparaître des distances d'approche du type a_{jj} que nous ne connaissons pas. Ceci nous a conduit à faire une hypothèse simplificatrice supplémentaire, à savoir que :

$$e^{-\frac{z_i z_j e^2}{a_{ij} DkT}} \neq 0 \text{ pour } z_i z_j > 0$$

ce qui signifie que nous négligeons les contacts, moins fréquents, d'ions de même signe.

D'autre part, puisqu'ici $z_i z_j = -1$, afin de soulager l'écriture, nous pouvons poser :

$$e^{-\frac{z_i z_j e^2}{a_{ij} DkT}} = e^{-z_i z_j b_{ij}} = e^{b_{ij}}$$

En employant l'hypothèse simplificatrice que nous venons d'énoncer, nous aurons :

$$\bar{a}_i \neq \frac{\sum_{j \neq i} n_j a_{ij} e^{b_{ij}}}{\sum_{j \neq i} n_j e^{b_{ij}}}$$

$$a \neq \sum_i \frac{C_i}{\Sigma C_i} \bar{a}_i$$

Soit, dans ce cas, pour un électrolyte pur (1-1) : $\bar{a}_{12} \neq a_{12}$

C'est dire que la distance moyenne d'approche ainsi déterminée s'identifie alors à la distance d'approche des deux ions antagonistes.

Pour un mélange de deux électrolytes à ion commun, en gardant les définitions de la première approximation, nous obtiendrons :

$$a = (1-x)\bar{a}_{12} + x\bar{a}_{13} + \frac{1}{2} x(1-x) \frac{(a_{12}-a_{13})(e^{b_{12}} - e^{b_{13}})}{(1-x)e^{b_{12}} + x e^{b_{13}}}$$

On remarque que cette deuxième approximation introduit un terme d'écart par rapport à la première approximation qui, dans le cas de mélanges de deux électrolytes à ion commun, consistait à prendre une pondération linéaire des distances d'approches des deux électrolytes pris séparément. Si l'on remarque que le produit $(\bar{a}_{12} - \bar{a}_{13})(e^{\bar{b}_{12}} - e^{\bar{b}_{13}})$ est négatif, on constate alors que la distance moyenne minimale d'approche trouvée dans la deuxième approximation est inférieure à celle calculée dans la première approximation.

Pour un mélange de deux électrolytes à ion non commun, avec les mêmes définitions que précédemment, nous obtiendrons :

$$a = (1-x)^2\bar{a}_{12} + x^2\bar{a}_{34} + x(1-x)\bar{a}_{23} + x(1-x)\bar{a}_{14}$$

$$+ \frac{1}{2}x(1-x)\left[(1-x)\left\{\frac{(\bar{a}_{12}-\bar{a}_{14})(e^{\bar{b}_{12}}-e^{\bar{b}_{14}})}{(1-x)e^{\bar{b}_{12}}+xe^{\bar{b}_{14}}} + \frac{(\bar{a}_{12}-\bar{a}_{23})(e^{\bar{b}_{12}}-e^{\bar{b}_{23}})}{(1-x)e^{\bar{b}_{12}}+xe^{\bar{b}_{23}}}\right\}\right.$$

$$\left. + x\left\{\frac{(\bar{a}_{23}-\bar{a}_{34})(e^{\bar{b}_{23}}-e^{\bar{b}_{34}})}{(1-x)e^{\bar{b}_{23}}+xe^{\bar{b}_{34}}} + \frac{(\bar{a}_{14}-\bar{a}_{34})(e^{\bar{b}_{14}}-e^{\bar{b}_{34}})}{(1-x)e^{\bar{b}_{14}}+xe^{\bar{b}_{34}}}\right\}\right]$$

Nous pouvons remarquer que, dans ce cas aussi, nous obtenons un terme correctif qui, comme précédemment, est de signe négatif. Là encore, a calculé par la deuxième approximation sera inférieur à celui calculé par la première approximation.

B - RESULTATS

Six mélanges d'électrolytes 1-1 ont été étudiés, ce sont les mélanges : NaCl-KCl, $NaNO_3$-KNO_3, NaCl-$NaNO_3$, KCl-KNO_3, NaCl-KNO_3, KCl-$NaNO_3$. Les mesures ont été réalisées à 25°C. Nous avons porté sur les graphiques 1 à 6 et dans les tableaux de l'annexe 6 les résultats expérimentaux, ainsi que les valeurs de conductivité calculées à l'aide des relations établies en utilisant les différentes hypothèses faites pour le calcul de la distance moyenne d'approche.

Nous pouvons déjà remarquer que les écarts entre la valeur expérimentale de la conductivité équivalente et la valeur de cette conductivité calculée à l'aide d'une pondération linéaire des conductivités équivalentes des électrolytes est assez faible. En effet, pour le mélange $KCl-NaNO_3$ qui présente le plus grand écart par rapport à cette pondération (que nous appellerons désormais linéarité), l'écart maximum est de l'ordre de $7 . 10^{-3}$ en valeur relative. Pour les autres mélanges étudiés, l'écart est beaucoup plus faible, sa valeur relative pouvant atteindre quelques dix millièmes. C'est dire que, dans certains cas, cet écart est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Nous sommes donc ici en présence d'effets assez faibles. La faiblesse de ces effets explique pourquoi nous n'avons pas réalisé de mélanges à des concentrations plus basses. En effet, en prenant des solutions de plus en plus diluées, cet écart ira en diminuant, car, à dilution infinie, la loi de mobilité indépendante des ions impose qu'il y ait un écart nul. Cet écart, à plus faibles concentrations, ne serait pas décelable, car il deviendrait inférieur à l'erreur expérimentale. A plus forte concentration, nous aurions des écarts plus importants, donc plus facilement détectables, mais malheureusement les équations de conductivité ne seraient plus valables à ces concentrations. Le domaine optimal de concentration semblerait donc se situer actuellement autour de forces ioniques de l'ordre de 0,1 M.

L'examen des graphiques 1 à 6 nous permet de constater que le calcul de a à l'aide de la première approximation ne peut constituer qu'une première approche. En effet, les valeurs calculées à l'aide de la seconde approximation conduisent à des résultats beaucoup plus proches de la réalité expérimentale. On voit néanmoins qu'une troisième évaluation de la distance minimale d'approche reste à développer pour améliorer l'estimation de l'écart à la linéarité des conductivités équivalentes des mélanges. Il faut noter que, même dans le plus mauvais des cas, nous retrouvons assez correctement la valeur expérimentale de la conductivité équivalente.

Nous avons dit que la dernière approximation simplificatrice faite consiste à négliger dans le calcul de la distance moyenne d'approche les distances entre espèces ioniques de même signe. L'influence des termes exponentiels correspondants doit être faible, mais sans doute non négligeable. Leur calcul nécessite la connaissance des distances entre espèces ioniques de même signe, paramètres qu'il ne nous a pas paru possible d'estimer correctement. De plus, on voit que la faible variation du paramètre de distance que l'on observe lorsque l'on passe de l'une à l'autre des approximations entraîne d'importantes variations de l'écart calculé. Ceci montre que la conductivité des mélanges d'électrolytes, comme celle des électrolytes purs, est une fonction très sensible de ce paramètre (une variation de quelques pour cent sur a peut faire changer le signe de l'écart à la linéarité de la conductivité). L'examen des graphiques 1 à 6 nous permet aussi de constater que la deuxième approximation permet de mieux retrouver les formes des courbes expérimentales des écarts à la linéarité. Cette deuxième approximation, bien qu'imparfaite, donne des formes de courbes tout à fait similaire à celles obtenues expérimentalement, ce qui n'était pas le cas avec la première approximation.

Les difficultés d'une prévision parfaite de la conductivité des mélanges d'électrolytes nous étaient apparues dès le début. En effet, devant la complexité de l'entreprise, nous avons dû, dès le départ de ce travail, faire une hypothèse simplificatrice, mais peu réaliste, qui consistait à introduire une distance d'approche unique pour tous les ions, ce qui manifestement n'est pas satisfaisant.

Nous avons donc là une première approche du problème, nous pouvons tout de même constater que ces premiers résultats sont encourageants, car ils autorisent une prévision assez satisfaisante de la conductivité équivalente d'un mélange d'électrolytes, en n'employant que des grandeurs simples, déterminées expérimentalement pour les électrolytes purs et une méthode de calcul de la distance minimale d'approche du mélange.

Ainsi, sans avoir recours à des paramètres supplémentaires, les conductivités ont pu être calculées avec des écarts qui, dans le plus mauvais des cas, n'excédaient pas 2/1000.

CONCLUSION

En conclusion de ce travail, il ressort tout d'abord que, malgré l'ampleur des développements des calculs, il apparaît un certain nombre d'insuffisances dans la relation obtenue. En effet, malgré la complexité des relations constituant l'expression finale, nous n'obtenons qu'une partie de l'expression que devrait donner le modèle. Ceci provient du fait que, pour résoudre les équations différentielles de départ, nous avons été amené à opérer par étapes : première, puis seconde approximation. Nous nous sommes arrêté à la deuxième approximation, c'est dire qu'il manque les termes correspondant aux autres approximations. D'un autre côté, dans les relations finales obtenues, afin d'avoir une formule analytique utilisable, nous avons dû effectuer des développements limités, volontairement arrêtés aux termes en $I^{3/2}$. Nous avons donc ici encore perte d'un certain nombre de termes.

En outre, sur le plan du modèle, afin de simplifier les calculs, nous avons été amené à faire l'hypothèse d'une distance d'approche identique pour tous les couples d'ions, hypothèse peu réaliste dans la mesure où elle ignore les différences de tailles des différents ions.

Nous pouvons cependant remarquer que toutes ces insuffisances que nous venons d'évoquer se rencontrent chez tous les auteurs qui ont abordé les problèmes de la conductivité, car elles sont difficiles à éviter, compte tenu de la complexité des calculs.

Cependant, dans ce travail, nous avons effectué un développement théorique plus général que ceux existant jusqu'ici puisque nous avons établi des relations permettant théoriquement des développements à un ordre quelconque. Pour y parvenir,

nous avons mis au point une méthode analytique originale et générale permettant la résolution de l'équation de continuité et de mouvement, quelles que soient les fonctions y figurant, et valable quel que soit l'ordre des développements. Cette méthode de calcul présente l'avantage de permettre la réalisation du calcul de la perturbation du champ dans la deuxième approximation en une seule fois. FUOSS-ACCASCINA ([83]), par exemple, avaient dû découper arbitrairement cette résolution en quatre parties.

Le problème de la conductibilité des solutions d'électrolytes a été abordé de façon très générale, pour des solutions contenant un nombre quelconque d'espèces ioniques et ce, dans un domaine de concentration plus étendu que celui dans lequel sont utilisables les relations d'ONSAGER-KIM ([68]) et de CHEN([70]). Ces derniers auteurs ont arrêté leur développement en $I^{1/2}$ (loi limite) et en I ln I. Nous avons donc obtenu ici une relation valable pour les mélanges, dans un domaine de concentration semblable à celui pour lequel étaient valables les relations établies jusqu'ici pour le seul électrolyte 1-1 pur.

Les relations que nous avons obtenues sont également valables pour l'électrolyte pur, qu'il soit monovalent, symétrique ou asymétrique. Nous arrivons donc à des relations d'une plus grande généralité.

Comme nous avons calculé les contributions ioniques à la conductivité équivalente, les relations établies permettent ainsi d'accéder également aux nombres de transport. Cette particularité est à noter, car elle n'apparaît pas toujours dans les relations proposées par les différents auteurs. Ces derniers donnent la plupart du temps des relations relatives à la conductivité équivalente globale de l'électrolyte.

Expérimentalement et par le calcul, nous avons pu confirmer des résultats obtenus antérieurement avec des moyens matériels plus modestes ([97]) concernant l'existence d'écarts à la linéarité de la conductivité pour les mélanges de deux électrolytes. Ces écarts peuvent être positifs, mais aussi

négatifs, comme nous l'avions déjà entrevu dans un travail antérieur ([97]). Ils peuvent aussi changer de signe lorsque varie la composition du mélange. Ils sont assez faibles pour les mélanges étudiés, puisqu'inférieurs à 1/100, mais ils existent. Ceci condamne donc la loi linéaire généralement admise dans un certain nombre d'applications pratiques de la conductométrie, où l'on rencontre des mélanges d'électrolytes (études cinétiques de réaction suivies par conductométrie, dosages conductométriques, etc.).

D'autre part, nous avons pu calculer ces écarts à la linéarité d'une façon relativement satisfaisante, en employant une définition assez simple de la distance moyenne d'approche. Cette définition utilise uniquement des grandeurs relatives aux électrolytes purs et accessibles à l'expérience.

Généralement, on se contentait jusqu'ici de calculer la conductivité des électrolytes purs à l'aide des lois de conductivité disponibles, mais insuffisamment développées. On en déduisait une loi linéaire pour le mélange, puis on calculait celle du mélange avec des lois elles aussi insuffisamment développées. On en tirait la valeur de l'écart à la linéarité.

Ce calcul ne portait donc que sur les premiers termes de l'expression de la conductivité, en sorte que l'importance du paramètre a ne pouvait être mise en évidence.

En ce qui concerne les électrolytes 1-1, nous avons eu l'occasion de préciser que la relation obtenue ici, comme celles des autres auteurs, n'est pas complète. A l'heure actuelle on ne doit donc considérer le paramètre a et la constante d'association (dans le cas où l'association est faible) que comme des paramètres et ne pas attacher trop d'importance à leur valeur.

Au total, nous pensons avoir montré qu'il était possible, dans les directions ouvertes par ONSAGER et FUOSS, développées par PITTS, JUSTICE, CHEN, etc., de mettre en place un formalisme rigoureux permettant, sur la base de modèles classiques, d'aller plus loin dans les développements mathématiques et, par conséquent, d'étendre à des systèmes plus complexes et dans des domaines plus vastes de concentration, les résultats accumulés par ces différents auteurs.

Ce travail n'est naturellement qu'une première approche, il pose le problème complexe de l'estimation et de la signification des paramètres dits de distance ionique d'approche, paramètres fondamentaux pour la corrélation précise des résultats expérimentaux, mais dont la signification exacte reste sans doute encore assez éloignée de celle introduite dans le modèle.

ANNEXE 1

DIFFERENTES EQUATIONS DE CONDUCTIVITE

La relation générale s'écrira :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - SC^{1/2} + E'C \ln C + J_1 C - J_2 C^{3/2}$$

Coefficients de la relation de PITTS

$$S = \alpha\Lambda^\circ + \beta \qquad E' = E'_1 \Lambda^\circ - E'_2$$

$$J_1 = \sigma_1(b)\Lambda^\circ + \sigma_2(b) \qquad J_2 = \sigma_3(b)\Lambda^\circ + \sigma_4(b)$$

avec :

$$\begin{cases} \sigma_1(b) = 2E'_1\left(1{,}7718 + \dfrac{2}{b} + \ln \dfrac{\kappa a}{C^{1/2}}\right) \\ \sigma_2(b) = \dfrac{16E'_2}{b} + 2E'_2\left(0{,}01387 - \ln \dfrac{\kappa a}{C^{1/2}}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma_3(b) = \dfrac{\kappa^3 a^3 b^3}{6C^{3/2}} \dfrac{1{,}5732b + 1{,}2929}{b^2} \\ \sigma_4(b) = \dfrac{24\,E'_1}{b^2} + 8\beta E'_1 \dfrac{0{,}23484}{b} \end{cases}$$

Coefficients de la relation FUOSS-JUSTICE 1970 avec "effet Chen"

$$S = \alpha\Lambda^\circ + \beta \qquad E' = E'_1 \Lambda^\circ - 2E'_2$$

$$J_1 = \sigma_1(b)\Lambda^\circ + \sigma_2(b) \qquad J_2 = \sigma_3(b)\Lambda^\circ + \sigma_4(b)$$

avec :

$$\begin{cases} \sigma_1(b) = 2E'_1\left(0{,}9074 + \dfrac{2b^2+2b-1}{b^3} + \ln \dfrac{\kappa a}{C^{1/2}}\right) \\ \sigma_2(b) = E'_2\left(\dfrac{35}{3b} + \dfrac{2}{b^2} - 2{,}0689 - 4 \ln \dfrac{\kappa a}{C^{1/2}}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma_3(b) = \dfrac{\kappa^3 a^3 b^3}{24C^{3/2}} \dfrac{0{,}6094b^2+4{,}4748b+3{,}8284}{b^3} \\ \sigma_4(b) = \dfrac{24E_1'\beta}{16} \dfrac{-1{,}3693b^2+\frac{34}{3}b-2}{b^3} \end{cases}$$

Coefficients de la relation FUOSS-HSIA/FERNANDEZ-PRINI

$$S = \alpha\Lambda^\circ + \beta \qquad E' = E_1'\Lambda^\circ - E_2'$$

$$J_1 = \sigma_1(b)\Lambda^\circ + \sigma_2(b) \qquad J_2 = \sigma_3(b)\Lambda^\circ + \sigma_4(\Lambda^\circ,b)$$

avec :

$$\begin{cases} \sigma_1(b) = 2E_1'\left(0{,}9074 + \dfrac{2b^2+2b-1}{b^3} + \ln\dfrac{\kappa a}{C^{1/2}}\right) \\ \sigma_2(b) = \alpha\beta + \dfrac{16E_2'}{b} - 2E_2'\left(0{,}76685 + \dfrac{2}{3b} + \ln\dfrac{\kappa a}{C^{1/2}}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma_3(b) = \dfrac{\kappa^3 a^3 b^3}{24C^{3/2}} \dfrac{0{,}6094b^2+4{,}4748b+3{,}8284}{b^3} \\ \sigma_4(\Lambda^\circ,b) = -\dfrac{24E_1'\beta}{16b}\left(1{,}5405 + \dfrac{2{,}2761}{b}\right) + E_1'\beta\left(2\dfrac{2b^2+2b-1}{b^3} - 1{,}9384\right) \\ \qquad + \alpha\beta\sqrt{\dfrac{E_1'}{24}}\left(\dfrac{1}{b} + \dfrac{24\beta E_1'}{b^2} - \dfrac{\beta E_2'}{\Lambda^\circ}\left(\dfrac{4}{3b} - 2{,}2194\right)\right. \end{cases}$$

Coefficients de la relation établie dans ce travail

$$S = \alpha\Lambda^\circ + \beta \qquad E' = E_1'\Lambda^\circ - 2E_2'$$

$$J_1 = \sigma_1(b)\Lambda^\circ + \sigma_2(b) \qquad J_2 = \sigma_3(b)\Lambda^\circ + \sigma_4(b)$$

avec :

$$\begin{cases} \sigma_1(b) = 2E_1'\left(0{,}9073 + \dfrac{2b^2+2b-1}{b^3} + \ln\dfrac{\kappa a}{C^{1/2}}\right) \\ \sigma_2(b) = -2E_2'\left(1{,}6764 - \dfrac{17{,}5}{3b} - \dfrac{1}{b^2} + 2\ln\dfrac{\kappa a}{C^{1/2}}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma_3(b) = \dfrac{\kappa^3 a^3 b^3}{12C^{3/2}} \dfrac{0{,}8047b^2+2{,}2137b+1{,}90237}{b^3} \\ \sigma_4(b) = 2E_1'\beta\dfrac{8{,}5-2{,}8383b}{b^2} \end{cases}$$

ANNEXE 2

Envisageons le cas le plus général, celui d'un électrolyte associé. Nous aurons alors :

$$A^+ + B^- \rightleftarrows AB$$

Nous pourrons écrire : $K_A = \dfrac{(AB)}{(A^+)(B^-)}$

où K_A est la constante d'association de l'électrolyte AB.

En faisant apparaître les coefficients d'activité et les concentrations, nous aurons :

$$K_A \neq \frac{|AB|}{|A^+||B^-|f_\pm^2}$$

en faisant l'approximation qui consiste à admettre que le coefficient d'activité de la paire AB est peu différent de 1.
Si nous appelons γ le degré de dissociation de l'électrolyte, nous aurons :

$$|A^+| = |B^-| = \gamma C \qquad \text{et} \qquad |AB| = (1-\gamma)C$$

Nous aurons alors :

$$K_A = \frac{1-\gamma}{\gamma^2 C f_\pm^2} \qquad (1)$$

Si nous notons Λ_V la conductivité équivalente réelle de l'électrolyte AB à la concentration γC, nous aurons :

$$\Lambda_V = \Lambda^\circ - S(\gamma C)^{1/2} + E'\gamma C \ln \gamma C + J_1 \gamma C - J_2 (\gamma C)^{3/2}$$

La conductivité de la solution sera donc :

$$\chi = 10^{-3}\gamma C \left\{ \Lambda^\circ - S(\gamma C)^{1/2} + E'\gamma C \ln \gamma C + J_1 \gamma C - J_2 (\gamma C)^{3/2} \right\}$$

La conductivité équivalente apparente est déterminée à l'aide de la relation :

$$\Lambda = \frac{10^3 \chi}{C}$$

Nous obtenons alors pour la conductivité équivalente, dans le cas d'un électrolyte associé :

$$\Lambda = \gamma\left(\Lambda^\circ - S(\gamma C)^{1/2} + E'\gamma C \ln \gamma C + J_1\gamma C - J_2(\gamma C)^{3/2}\right) \qquad (2)$$

Pour le coefficient d'activité, nous pourrons prendre une loi du type DEBYE-HÜCKEL :

$$\ln f_\pm^2 = - \frac{A\sqrt{\gamma C}}{1 + \frac{A}{b}\sqrt{\gamma C}} \qquad (3)$$

avec $b = \frac{e^2}{aDKT}$

Le calcul de la conductivité équivalente est alors parfaitement possible à l'aide des relations (1), (2), (3).

Cas particulier des faibles associations

Un calcul simple montre que l'on peut se contenter de l'expression approchée :

$$\ln f_\pm^2 \neq - A\sqrt{\gamma C}$$

afin de ne conserver que des termes d'ordre au plus égal à $C^{3/2}$, ainsi que nous l'avons toujours fait dans les développements antérieurs.

Nous obtiendrons alors une relation de la forme :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - SC^{1/2} + E'C\ln C + J_1'C - J_2'C^{3/2} \qquad (4)$$

avec : $J_1' = J_1 - K_A\Lambda^\circ$

$J_2' = J_2 - K_A(\frac{3}{2} S + A\Lambda^\circ)$

Cette relation est donc de la même forme que celle obtenue pour l'électrolyte non associé.

ANNEXE 3

METHODE DE MOINDRES CARRES
POUR UNE FONCTION NON LINEAIRE DES PARAMETRES

Le problème à résoudre est le suivant :
Soit N couples de résultats de mesures (y_i, x_i) et une fonction analytique devant relier y à x de la forme :

$$y = f(x, a_1, a_2, ---, a_p)$$

où $a_1, a_2, ----, a_p$ sont p paramètres que nous cherchons à déterminer.

Si $a_k^{(2)}$ et $a_k^{(1)}$ sont deux valeurs très proches du paramètre ak, et ceci quel que soit k, nous pouvons alors faire un développement en série de Taylor de la fonction f, en écrivant :

$$f^{(2)} \neq f^{(1)} + \sum_{k=1}^{p} \left(\frac{\partial f}{\partial a_k} \right)^{(1)}_{a_{j\neq k}} \Delta a_k$$

Si nous posons : $\delta_i = y_i - f_i$ écart entre valeur expérimentale et valeur calculée, nous aurons alors :

$$\delta_i \neq y_i - f_i^{(1)} - \sum_{k=1}^{p} \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_k} \right)^{(1)}_{a_{j\neq k}} \Delta a_k$$

La relation générale exprimant le fait que la somme des carrés des écarts est minimale s'écrit :

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^{N} \delta_i^2}{\partial \Delta a_m} = 0 \quad \forall m$$

Nous en déduisons :

$$\sum_{k=1}^{p} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_m} \right)^{(1)}_{a_{j\neq m}} \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_k} \right)^{(1)}_{a_{j\neq k}} \Delta a_k = \sum_{i=1}^{N} (y_i - f_i^{(1)}) \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_m} \right)^{(1)}_{a_{j\neq k}}$$

Nous obtenons un ensemble de relations linéaires qu'il sera alors facile de résoudre par le calcul matriciel.

L'écart type sera obtenu par la relation :

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum_i \delta_i^2}{N-p}}$$

N est le nombre de couples observés
p est le nombre de paramètres entrant en jeu dans l'expression analytique.

L'écart type sur un paramètre a_m sera donné par la relation :

$$\sigma_{a_m} = \sigma_y \sqrt{a'_{mm}}$$

en désignant $[a'_{ij}]$ la matrice inverse de la matrice $[a_{ij}]$ des coefficients.

On prend un premier ensemble de valeurs des p paramètres notées $(a_k)^{(1)}$, il lui correspond un certain écart quadratique moyen. On calcule alors un deuxième ensemble de valeurs notées $(a_k)^{(2)}$ à l'aide de la relation :

$$(a_k)^{(2)} = (a_k)^{(1)} + \Delta a_k$$

et l'on poursuit ainsi le calcul jusqu'à ce que la différence entre deux écarts types successifs soit inférieure à une valeur donnée (10^{-4} par exemple).

ANNEXE 4

Nous pouvons envisager d'utiliser de différentes façons la méthode de moindres carrés exposée dans l'annexe 3, pour calculer les différents paramètres entrant dans l'équation de conductivité :

Méthode 1 (à quatre paramètres)

- ajustement simultané des quatres paramètres Λ°, J_1, J_2, K_A

De J_1 et J_2, nous pourrons alors tirer deux valeurs de a notées a_{J_1} et a_{J_2}.

Méthode 2 (à trois paramètres)

- ajustement simultané des trois paramètres Λ°, J'_1, J'_2.

A partir de J'_1 et J'_2 nous pouvons alors obtenir les valeurs de a et de K_A.

Méthode 3 (à trois paramètres)

- ajustement simultané des trois paramètres Λ°, a, K_A

ANNEXE 5

Résultats de la méthode 1

(détermination des quatre paramètres)

		PITTS	FUOSS-JUSTICE 1970 avec effet "CHEN"	FUOSS-HSIA FERNANDEZ-PRINI	Ce travail
KCl	$\Lambda°$	-	149,89 ± 0,02	-	149,89 ± 0,02
	K_A	< 0	0,2 ± 0,1	< 0	0,2 ± 0,1
	a_{J_1}	-	3,6 ± 0,2	-	3,8 ± 0,2
	a_{J_2}	-	3,6 ± 0,2	-	3,5 ± 0,2
NaCl	$\Lambda°$	-	-	-	-
	K_A	< 0	< 0	< 0	< 0
	a_{J_1}	-	-	-	-
	a_{J_2}	-	-	-	-
$NaNO_3$	$\Lambda°$	121,83 ± 0,07	121,81 ± 0,07	121,83 ± 0,07	121,81 ± 0,07
	K_A	1 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	2 ± 1
	a_{J_1}	5 ± 2	22 ± 1	5 ± 2	22 ± 1
	a_{J_2}	4 ± 1	6 ± 1	5 ± 1	5 ± 1
KNO_3	$\Lambda°$	-	145,09 ± 0,05	-	145,09 ± 0,05
	K_A	< 0	0,4 ± 0,4	< 0	0,4 ± 0,4
	a_{J_1}	-	2,6 ± 0,7	-	2,8 ± 0,7
	a_{J_2}	-	2,7 ± 0,8	-	2,6 ± 0,8

Résultats de la méthode 2

(détermination des trois paramètres)

		PITTS	FUOSS-JUSTICE 1970 avec effet "CHEN"	FUOSS-HSIA FERNANDEZ-PRINI	Ce travail
KCl	Λ°	149,956 ± 0,008	149,868 ± 0,007	149,956 ± 0,008	149,868 ± 0,007
	$a_{J_1'}$	2,69 ± 0,01	3,28 ± 0,01	3,43 ± 0,01	3,47 ± 0,01
	$a_{J_2'}$	2,27 ± 0,01	3,36 ± 0,02	3,48 ± 0,01	3,20 ± 0,02
	$a_{J_1',J_2'}$	pas de convergence	pas de convergence	pas de convergence	3,97 ± 0,07
	$K_{AJ_1',J_2'}$				0,19 ± 0,03
NaCl	Λ°	126,613 ± 0,008	126,534 ± 0,005	126,613 ± 0,008	126,534 ± 0,005
	$a_{J_1'}$	2,79 ± 0,01	3,32 ± 0,01	3,51 ± 0,01	3,554 ± 0,009
	$a_{J_2'}$	2,45 ± 0,02	3,45 ± 0,01	3,57 ± 0,02	3,33 ± 0,03
	$a_{J_1',J_2'}$	pas de convergence	pas de convergence	pas de convergence	3,96 ± 0,06
	$K_{AJ_1',J_2'}$				0,16 ± 0,03
$NaNO_3$	Λ°	121,75 ± 0,04	121,69 ± 0,04	121,75 ± 0,04	121,69 ± 0,04
	$a_{J_1'}$	2,27 ± 0,08	2,71 ± 0,09	3,02 ± 0,07	2,94 ± 0,09
	$a_{J_2'}$	2,1 ± 0,1	2,9 ± 0,2	3,2 ± 0,1	2,8 ± 0,2
	$a_{J_1',J_2'}$	2,6 ± 0,6	pas de convergence	pas de convergence	3,1 ± 0,4
	$K_{AJ_1',J_2'}$	0,1 ± 0,3			0,1 ± 0,2
KNO_3	Λ°	145,12 ± 0,02	145,04 ± 0,02	145,12 ± 0,02	145,04 ± 0,02
	$a_{J_1'}$	1,46 ± 0,03	1,89 ± 0,03	2,23 ± 0,03	2,09 ± 0,03
	$a_{J_2'}$	1,20 ± 0,06	1,6 ± 0,1	2,36 ± 0,07	1,4 ± 0,1
	$a_{J_1',J_2'}$	pas de convergence	2,0 ± 0,1	pas de convergence	2,4 ± 0,1
	$K_{AJ_1',J_2'}$		0,04 ± 0,05		0,11 ± 0,05

ANNEXE 6

Mélange NaCl-KCl

x_{NaCl}	Λ_{exp}	Λ_{lin}	$\Lambda_{exp}-\Lambda_{lin}$	$\left\lvert \frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{lin}}{\Lambda_{exp}} \right\rvert$	$\Lambda_{1}app$	$\left\lvert \frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{1}app}{\Lambda_{exp}} \right\rvert$	$\Lambda_{2}app$	$\left\lvert \frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{2}app}{\Lambda_{exp}} \right\rvert$
0,00	$128,93_3$	$128,93_3$	0,000	0	$128,87_8$	$4,3\ 10^{-4}$	$128,87_0$	$4,3\ 10^{-4}$
0,20	$124,45_6$	$124,50_3$	- 0,047	$3,8\ 10^{-4}$	$124,38_4$	$5,8\ 10^{-4}$	$124,40_5$	$4,1\ 10^{-4}$
0,40	$119,98_0$	$120,07_3$	- 0,093	$7,7\ 10^{-4}$	$119,93_8$	$3,5\ 10^{-4}$	$119,95_8$	$1,9\ 10^{-4}$
0,50	$117,75_6$	$117,85_8$	- 0,102	$8,7\ 10^{-4}$	$117,72_6$	$2,5\ 10^{-4}$	$117,74_5$	$9,3\ 10^{-5}$
0,60	$115,57_8$	$115,64_3$	- 0,065	$5,7\ 10^{-4}$	$115,52_1$	$4,9\ 10^{-4}$	$115,53_8$	$3,4\ 10^{-4}$
0,80	$111,18_9$	$111,21_3$	- 0,023	$2,2\ 10^{-4}$	$111,13_5$	$4,8\ 10^{-4}$	$111,14_5$	$3,9\ 10^{-4}$
1,00	$106,78_3$	$106,78_3$	0,000	0	$106,78_1$	$2,2\ 10^{-5}$	$106,78_1$	$2,2\ 10^{-5}$

Mélange $NaNO_3$ - KNO_3

x_{NaNO_3}	Λ_{exp}	Λ_{lin}	$\Lambda_{exp}-\Lambda_{lin}$	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{lin}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$	Λ_{1app}	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{1app}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$	Λ_{2app}	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{2app}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$
0,00	$120,55_7$	$120,55_7$	0,000	0	$120,51_1$	$3,8\ 10^{-4}$	$120,51_1$	$3,8\ 10^{-4}$
0,20	$116,57_6$	$116,58_9$	- 0,013	$1,1\ 10^{-4}$	$116,63_9$	$5,4\ 10^{-4}$	$116,53_3$	$3,7\ 10^{-4}$
0,40	$112,58_2$	$112,62_0$	- 0,038	$3,4\ 10^{-4}$	$112,72_5$	$1,3\ 10^{-3}$	$112,56_2$	$1,7\ 10^{-4}$
0,50	$110,59_8$	$110,63_6$	- 0,038	$3,4\ 10^{-4}$	$110,75_5$	$1,4\ 10^{-3}$	$110,58_2$	$1,4\ 10^{-4}$
0,60	$108,61_1$	$108,65_1$	- 0,040	$3,7\ 10^{-4}$	$108,77_8$	$1,5\ 10^{-3}$	$108,60_8$	$2,9\ 10^{-5}$
0,80	$104,65_8$	$104,68_2$	- 0,023	$2,4\ 10^{-4}$	$104,80_1$	$1,4\ 10^{-3}$	$104,68_1$	$2,2\ 10^{-4}$
1,00	$100,71_4$	$100,71_4$	0,000	0	$100,80_1$	$8,7\ 10^{-4}$	$100,80_1$	$8,7\ 10^{-4}$

Mélange $NaCl-NaNO_3$

x_{NaNO_3}	Λ_{exp}	Λ_{lin}	$\Lambda_{exp}-\Lambda_{lin}$	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{lin}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$	Λ_{1app}	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{2app}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$	Λ_{2app}	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{2app}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$
0,00	$106,78_3$	$106,78_3$	0,000	0	$106,72_9$	$5,1\ 10^{-4}$	$106,72_9$	$5,1\ 10^{-4}$
0,20	$105,59_1$	$105,56_9$	0,022	$2,1\ 10^{-4}$	$105,59_6$	$4,7\ 10^{-5}$	$105,54_7$	$4,2\ 10^{-4}$
0,40	$104,38_6$	$104,35_5$	0,031	$2,9\ 10^{-4}$	$104,43_6$	$4,8\ 10^{-4}$	$104,36_0$	$2,4\ 10^{-4}$
0,50	$103,76_8$	$103,74_9$	0,019	$1,9\ 10^{-4}$	$103,84_6$	$7,5\ 10^{-4}$	$103,76_6$	$2,0\ 10^{-5}$
0,60	$103,15_8$	$103,14_2$	0,016	$1,6\ 10^{-4}$	$103,24_9$	$8,8\ 10^{-4}$	$103,17_2$	$1,4\ 10^{-4}$
0,80	$101,92_7$	$101,92_8$	- 0,001	$9,8\ 10^{-6}$	$102,03_7$	$1,1\ 10^{-3}$	$101,98_6$	$5,8\ 10^{-4}$
1,00	$100,71_4$	$100,71_4$	0,000	0	$100,80_1$	$8,6\ 10^{-4}$	$100,80_1$	$8,6\ 10^{-4}$

Mélange $KCl-KNO_3$

x_{KNO_3}	Λ_{exp}	Λ_{lin}	$\Lambda_{exp}-\Lambda_{lin}$	$\left\lvert \frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{lin}}{\Lambda_{exp}} \right\rvert$	Λ_{1app}	$\left\lvert \frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{1app}}{\Lambda_{exp}} \right\rvert$	Λ_{2app}	$\left\lvert \frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{2app}}{\Lambda_{exp}} \right\rvert$
0,00	$128,93_3$	$128,93_3$	0,000	0	$128,86_4$	$5,3\ 10^{-4}$	$128,86_4$	$5,3\ 10^{-4}$
0,20	$127,27_4$	$127,25_8$	0,016	$1,3\ 10^{-4}$	$127,45_2$	$1,4\ 10^{-3}$	$127,06_3$	$1,6\ 10^{-3}$
0,40	$125,61_1$	$125,58_3$	0,028	$2,2\ 10^{-4}$	$125,90_9$	$2,4\ 10^{-3}$	$125,36_7$	$1,9\ 10^{-3}$
0,50	$124,76_7$	$124,74_5$	0,022	$1,7\ 10^{-4}$	$125,08_7$	$2,6\ 10^{-3}$	$124,54_2$	$1,8\ 10^{-3}$
0,60	$123,92_2$	$123,90_8$	0,014	$1,2\ 10^{-4}$	$124,23_8$	$2,5\ 10^{-3}$	$123,73_3$	$1,5\ 10^{-3}$
0,80	$122,24_8$	$122,23_2$	0,015	$1,3\ 10^{-4}$	$122,45_7$	$1,7\ 10^{-3}$	$122,14_0$	$8,8\ 10^{-4}$
1,00	$120,55_7$	$120,55_7$	0,000	0	$120,55_3$	$3,3\ 10^{-5}$	$120,55_3$	$3,3\ 10^{-5}$

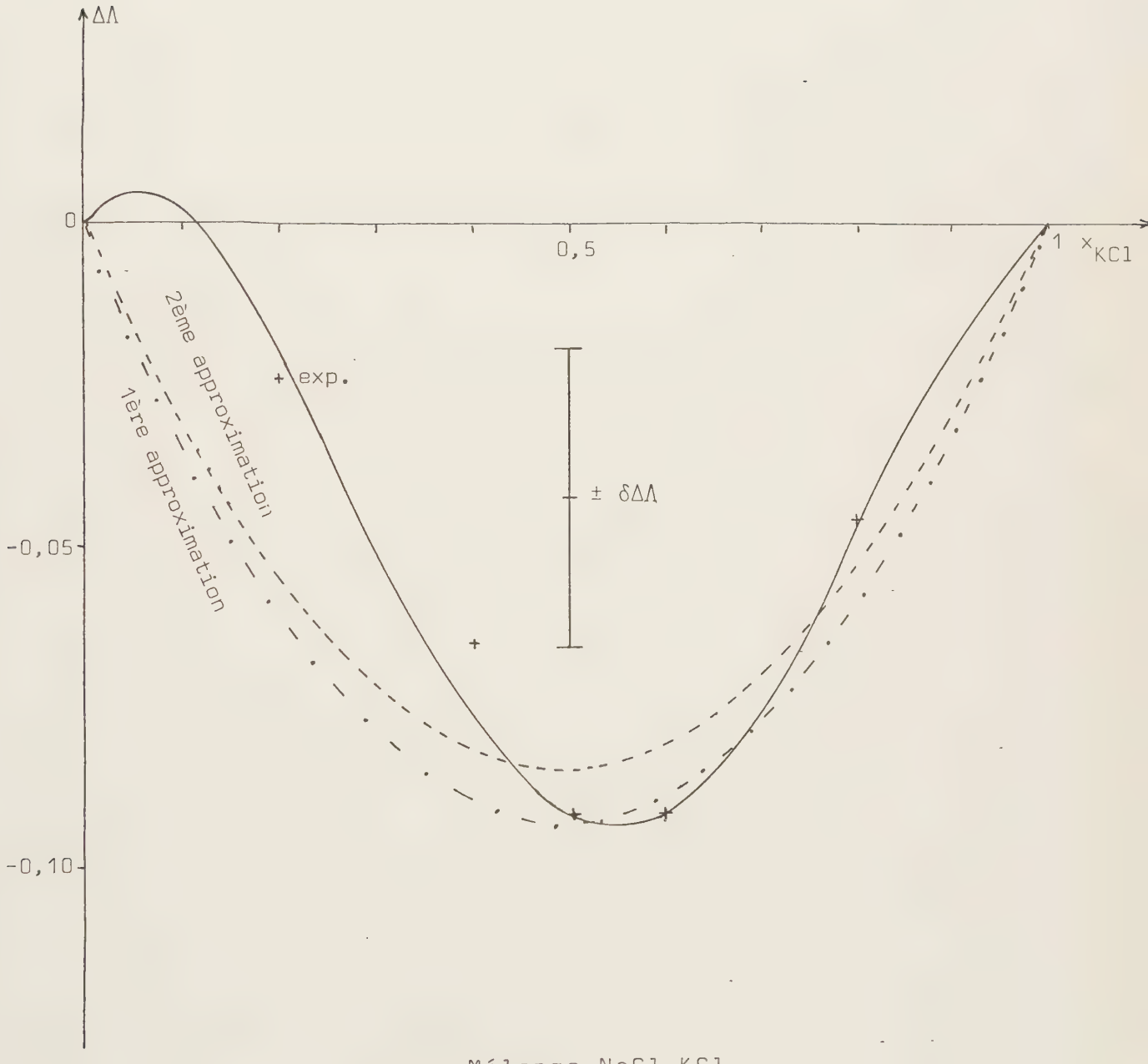
Mélange $NaCl-KNO_3$

x_{KNO_3}	Λ_{exp}	Λ_{1in}	$\Lambda_{exp}-\Lambda_{1in}$	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{1in}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$	Λ_{1app}	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{1app}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$	Λ_{2app}	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{2app}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$
0,00	$106,78_3$	$106,78_3$	0,000	0	$106,78_1$	$2,3\ 10^{-5}$	$106,78_1$	$2,3\ 10^{-5}$
0,20	$109,77_3$	$109,53_8$	0,235	$2,1\ 10^{-3}$	$109,96_4$	$1,7\ 10^{-3}$	$109,84_7$	$6,8\ 10^{-4}$
0,40	$112,62_9$	$112,29_3$	0,336	$3,0\ 10^{-3}$	$113,02_0$	$3,5\ 10^{-3}$	$112,74_5$	$1,0\ 10^{-3}$
0,50	$114,03_0$	$113,67_0$	0,360	$3,2\ 10^{-3}$	$114,47_9$	$3,9\ 10^{-3}$	$114,14_0$	$9,6\ 10^{-4}$
0,60	$115,40_0$	$115,04_8$	0,352	$3,1\ 10^{-3}$	$115,87_1$	$4,1\ 10^{-3}$	$115,49_4$	$8,2\ 10^{-4}$
0,80	$118,05_0$	$117,80_3$	0,247	$2,1\ 10^{-3}$	$118,42_7$	$3,2\ 10^{-3}$	$118,10_2$	$4,7\ 10^{-4}$
1,00	$120,55_7$	$120,55_7$	0,000	0	$120,55_3$	$3,6\ 10^{-5}$	$120,55_3$	$3,6\ 10^{-5}$

Mélange $KCl-NaNO_3$

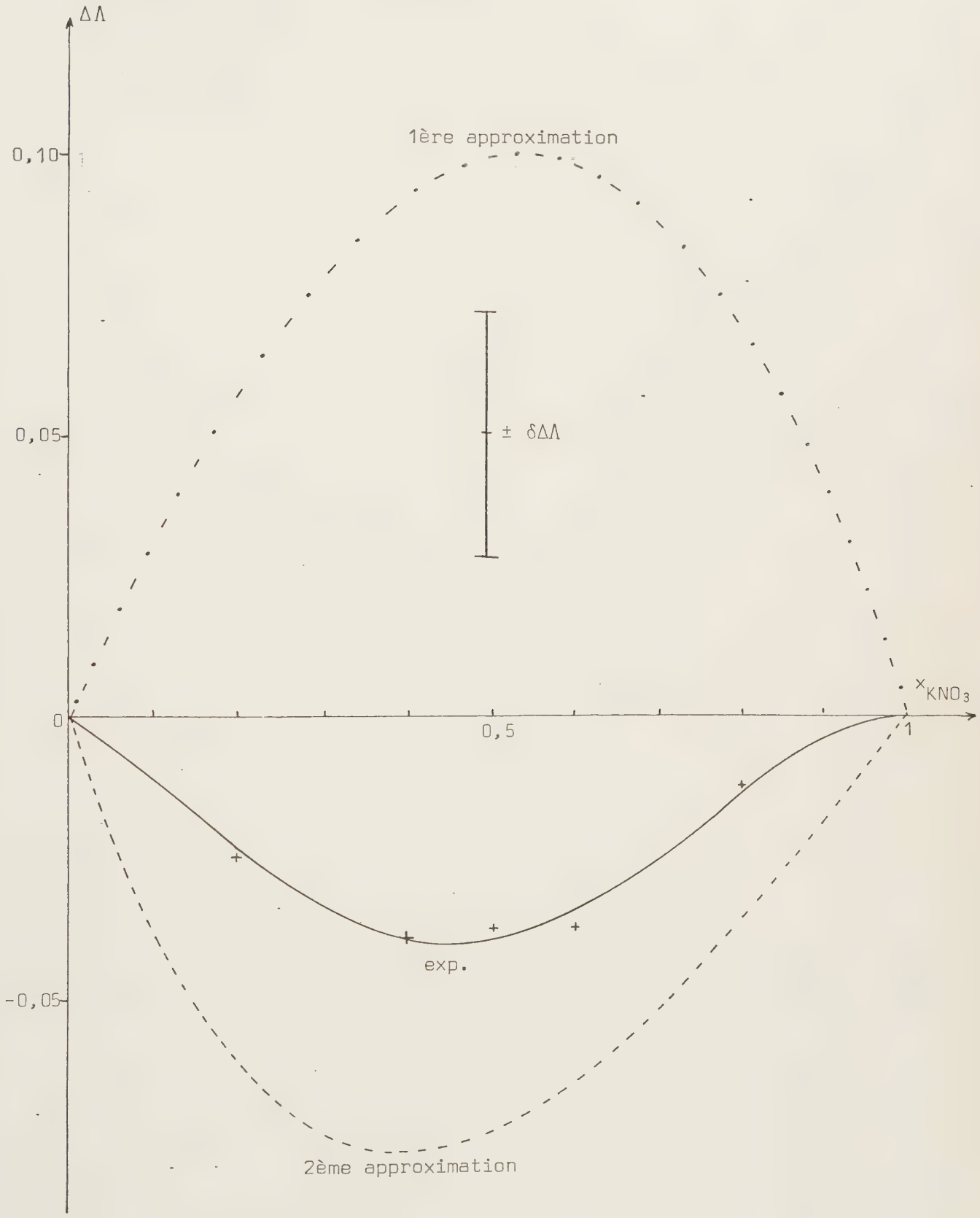
x_{NaNO_3}	Λ_{exp}	Λ_{1in}	$\Lambda_{exp}-\Lambda_{1in}$	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{1in}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$	Λ_{1app}	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{1app}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$	Λ_{2app}	$\left\lvert\frac{\Lambda_{exp}-\Lambda_{2app}}{\Lambda_{exp}}\right\rvert$
0,00	$128,93_3$	$128,93_3$	0,000	0	$128,92_5$	$6,1\ 10^{-5}$	$128,92_6$	$6,1\ 10^{-5}$
0,20	$122,80_4$	$123,28_9$	- 0,485	$4,0\ 10^{-3}$	$123,08_8$	$2,3\ 10^{-3}$	$122,77_2$	$2,6\ 10^{-4}$
0,40	$116,90_6$	$117,64_5$	- 0,741	$6,3\ 10^{-3}$	$117,32_0$	$3,6\ 10^{-3}$	$116,95_6$	$4,3\ 10^{-4}$
0,50	$114,03_9$	$114,82_3$	- 0,784	$6,9\ 10^{-3}$	$114,47_9$	$3,9\ 10^{-3}$	$114,14_0$	$8,8\ 10^{-4}$
0,60	$111,29_0$	$112,00_1$	- 0,711	$6,4\ 10^{-3}$	$111,66_5$	$3,4\ 10^{-3}$	$111,36_8$	$7,0\ 10^{-4}$
0,80	$105,85_6$	$106,35_7$	- 0,501	$4,7\ 10^{-3}$	$106,16_9$	$3,0\ 10^{-3}$	$105,99_1$	$1,3\ 10^{-3}$
1,00	$100,71_4$	$100,71_4$	0,000	0	$100,73_4$	$2,0\ 10^{-4}$	$100,80_1$	$2,0\ 10^{-4}$

graphique n° 1



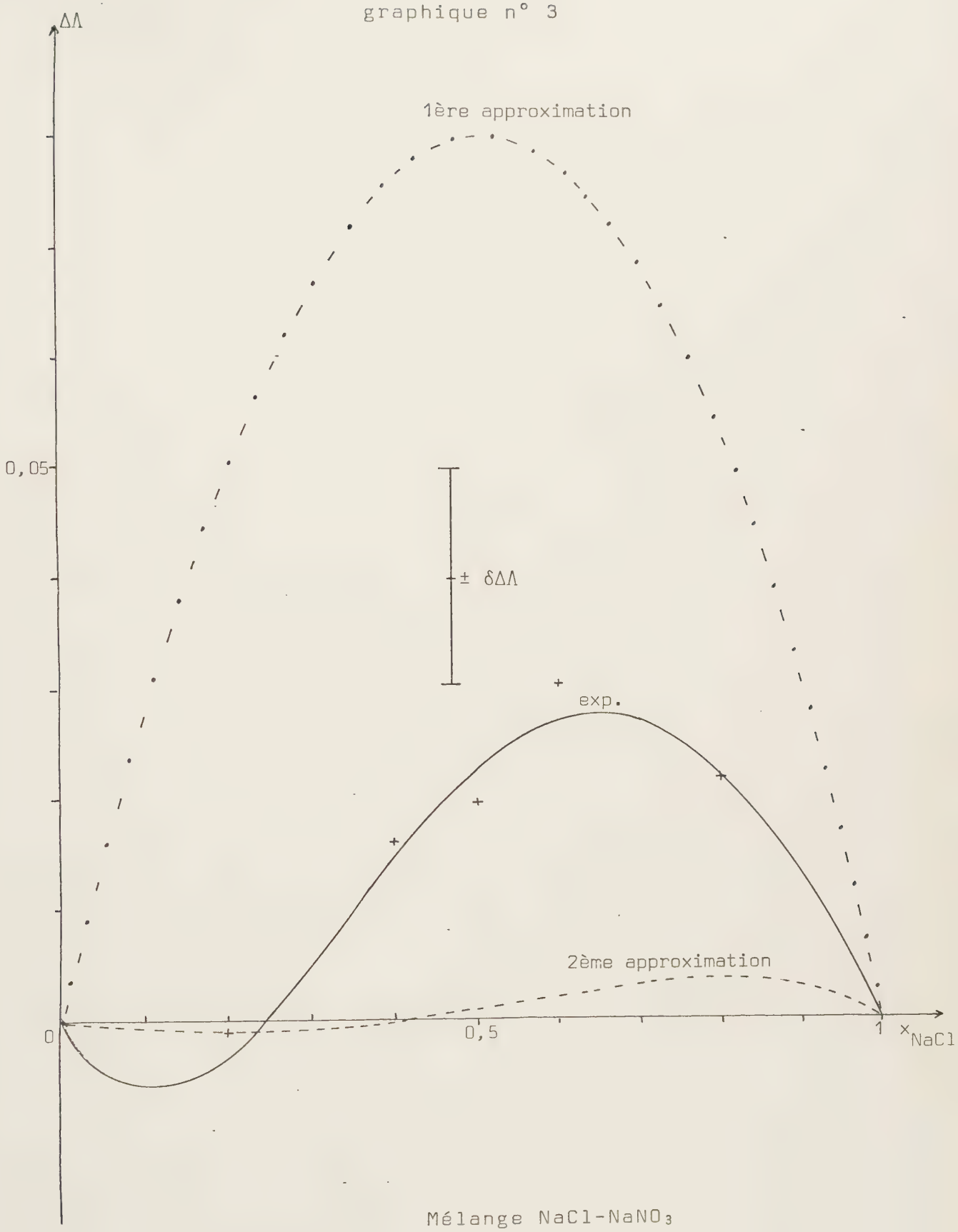
Mélange NaCl-KCl

graphique n° 2



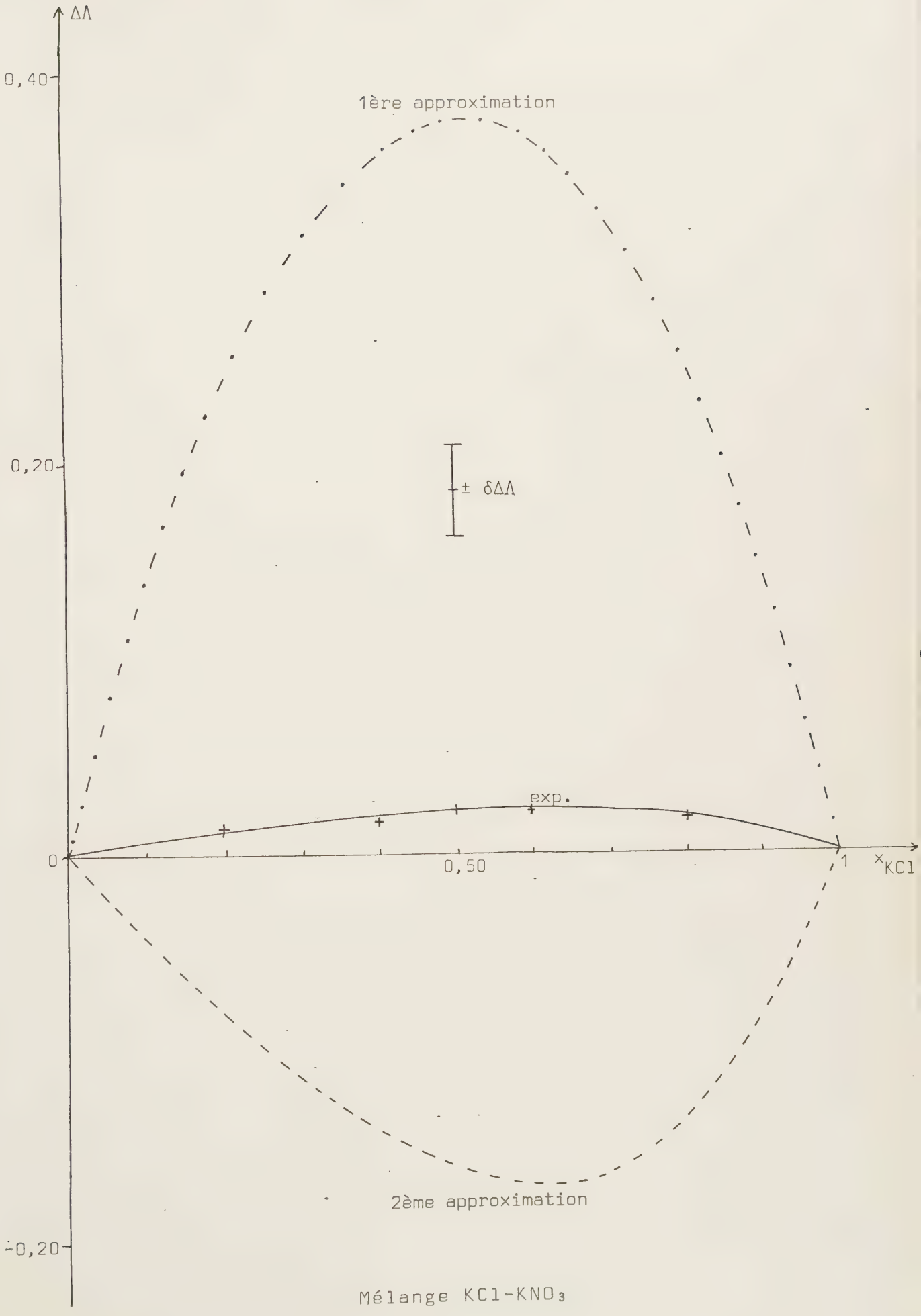
Mélange $NaNO_3$-KNO_3

graphique n° 3



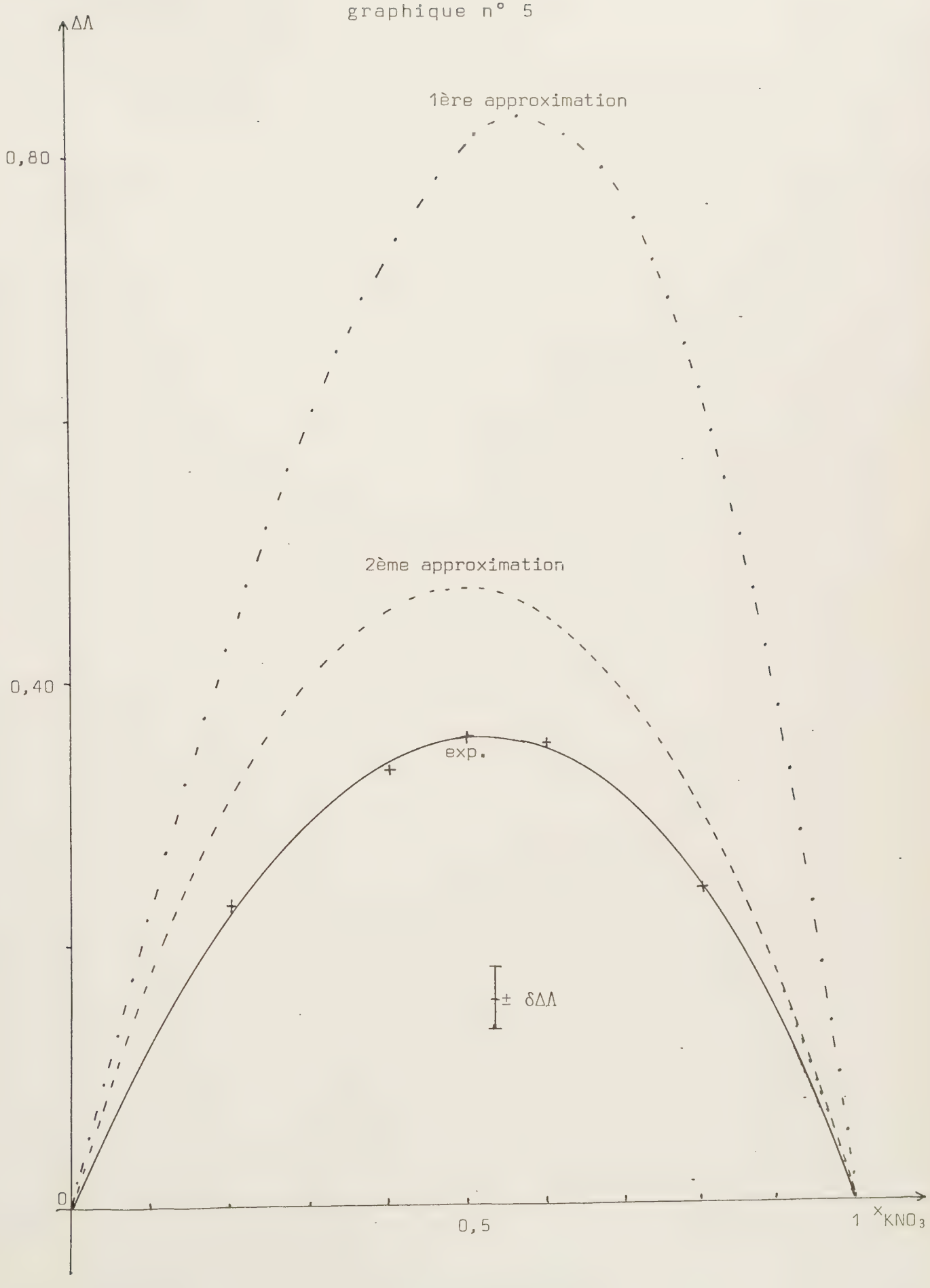
Mélange $NaCl-NaNO_3$

graphique n° 4



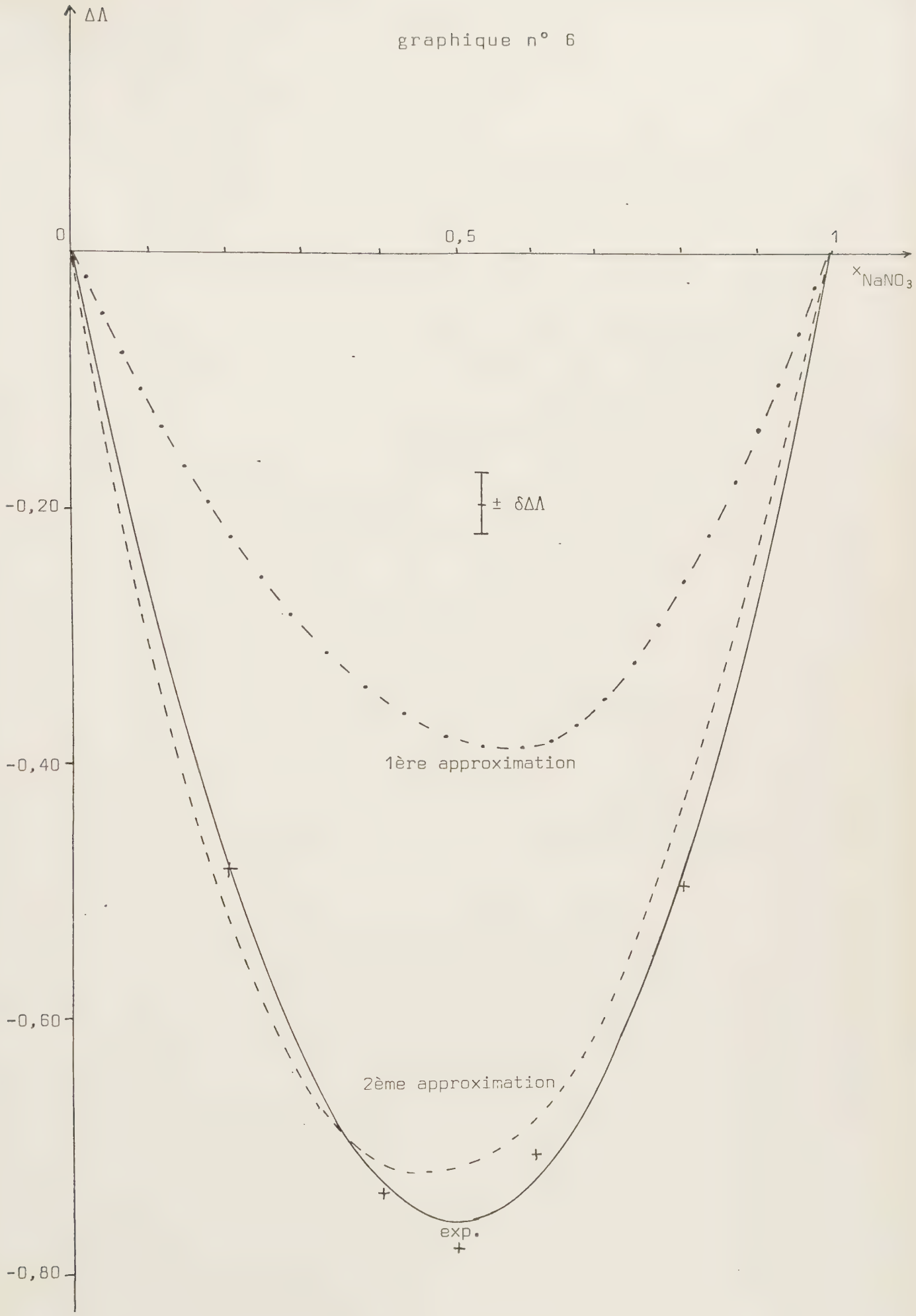
Mélange KCl-KNO_3

graphique n° 5



Mélange NaCl-KNO_3

graphique n° 6



Mélange KCl-$NaNO_3$

SIGNES ET SYMBOLES

dV	élément de volume
$\vec{r}_i$	vecteur localisant un ion j à partir d'une origine arbitraire O
n_{ji}	concentration moyenne dans le temps d'un ion i au voisinage d'un ion j
f_{ji}	fonction de distribution d'un ion i au voisinage d'un ion j
v_{ji}	vitesse d'un ion i au voisinage d'un ion j
E_{ji}	énergie potentielle d'un ion i au voisinage d'un ion j
ψ_j	potentiel dû à l'ion j et à son atmosphère
k	constante de Boltzmann
T	température en Kelvin
Δ	opérateur laplacien
ρ_j	densité volumique de charge au voisinage d'un ion j
n_j	concentration des ions j (macroscopique)
ψ_j°	potentiel dû à l'ion j et à son atmosphère en l'absence de champ appliqué
f_{ji}°	fonction de distribution d'un ion i au voisinage d'un ion j en l'absence de champ appliqué
e_i	charge de l'ion i
D	constante diélectrique du solvant
κ	inverse du rayon de l'atmosphère ionique
r	variable de distance dans la direction radiale
a	distance minimale d'approche
X	charge électrique appliquée
div	opérateur divergence
$\vec{\mathrm{grad}}$	opérateur gradient
ω_i	mobilité (relative à la force) de l'ion i
K_{ji}	force agissant sur un ion i au voisinage d'un ion j
$\psi_j^!$	perturbation du potentiel de l'ion j, due au champ appliqué

f'_{ji} perturbation de la fonction de distribution d'un ion i au voisinage d'un ion j, due au champ appliqué

k_i force agissant sur un ion i, force due au seul champ extérieur appliqué

$\vec{i}$ vecteur unitaire dans la direction du champ appliqué

x coordonnée dans la direction du champ appliqué

θ angle entre le rayon vecteur $\vec{r}$ et le champ appliqué X

$\vec{u}_1$ vecteur unitaire sur l'axe r

$_v\psi'_i$ perturbation du potentiel due à l'ion i pour un ordre de développement v

$_vf'_{ji}$ perturbation de la fonction de distribution d'un ion i au voisinage d'un ion j, pour un ordre de développement v

v_{ir} composante radiale de la vitesse $\vec{v}_i$

$_u{}_tA_{ji}$ constante pour l'ordre t

$_u{}_tf(r)$ fonction de r pour l'ordre t

μ_i force ionique relative de l'ion i dans le milieu

$\overline{\omega}$ mobilité moyenne

t_i nombre de transport, à dilution infinie, de l'ion i dans la solution

Γ_o "pseudo force ionique"

h_{ji} élément d'une matrice H

δ_{ji} symbole de Kronecker

α_p racine caractéristique d'un mélange

N_p facteur de normalisation

q_p valeurs propres de la matrice H

X_i^p vecteurs propres de la matrice H

Y_p fonction auxiliaire pour la résolution de l'équation différentielle de définition de la perturbation du potentiel

$\mathcal{L}$ opérateur de la transformation de Laplace

F transformée de Laplace de la fonction f

s variable symbolique de Laplace

A_1, A_2, A_3, A_5 constantes d'intégration de l'équation différentielle de définition de la perturbation du potentiel

ΔX_j perturbation du champ agissant sur l'ion j

η viscosité de la solution

$\vec{rot}$ opérateur rotationnel

$\vec{\Delta}$ opérateur laplacien vectoriel

Δv_{jx} terme d'électrophorèse pour la vitesse v_j

$\Delta X_{j,p}$ perturbation du champ agissant sur l'ion j, perturbation due à l'effet cinétique

$\bar{u}_i$ mobilité de l'ion i

$\bar{u}_i^\circ$ mobilité de l'ion i à dilution infinie

λ_j conductivité équivalente de l'ion j

F valeur du faraday

C vitesse de la lumière

λ_j° conductivité équivalente de l'ion j à dilution infinie

I force ionique de la solution

N nombre d'Avogadro

c_i concentration de l'ion i dans la solution

α_j^m, β_j^m coefficients du terme en $I^{1/2}$ dans l'équation de conductivité pour l'ion j dans le mélange

E'^m_j, E''^m_j coefficients du terme en I ln I dans l'équation de conductivité pour l'ion j dans le mélange

σ_{1j}^m, σ_{2j}^m coefficients du terme en I dans l'équation de conductivité pour l'ion j dans le mélange

σ_{3j}^m, σ_{4j}^m coefficients du terme en $I^{3/2}$ dans l'équation de conductivité pour l'ion j dans le mélange

b paramètre de distance

BIBLIOGRAPHIE

([1]) P. DEBYE, E. HÜCKEL
Phys. Z., 1923, 24, 185, 305

([2]) L. ONSAGER
Phys. Z., 1927, 28, 277

([3]) L. ONSAGER
Phys. Z., 1926, 27, 388

([4]) L. ONSAGER
J. chem. Phys., 1934, 599

([5]) R.M. FUOSS, L. ONSAGER
Proc. Natl. Acad. Sc., 1955, 41, 274

([6]) R.M. FUOSS
J. amer chem. Soc., 1959, 81, 2659

([7]) R.M. FUOSS, L. ONSAGER
J. phys. Chem., 1957, 61, 668

([8]) R.M. FUOSS, L. ONSAGER
J. phys. Chem., 1962, 66, 1722

([9]) R.M. FUOSS, L. ONSAGER
J. phys. Chem., 1963, 67, 621

([10]) R.M. FUOSS, L. ONSAGER, J.F. SKINNER
J. phys. Chem., 1965, 69, 2581

([11]) R.M. FUOSS, L. ONSAGER
J. phys. Chem., 1958, 62, 1939

([12]) N. BJERRUM
Kgl. Danske Vidensk. Selskab, 1926, 7, n° 9

([13]) R.M. FUOSS, C.A. KRAUS
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 1019

([14]) R.M. FUOSS, C.A. KRAUS
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 1919

([15]) R.M. FUOSS, C.A. KRAUS
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 2387

([16]) R.M. FUOSS, T. SHEDLOVSKY
J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1496

([17]) R.M. FUOSS
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 3163

([18]) R.M. FUOSS
Proc. Natl. Acad. Sc., 1967, 57, 1550

([19]) J.C. JUSTICE
J. Chim. phys., 1969, 66, 1193

([20]) R. BURY, M.C. JUSTICE, J.C. JUSTICE
J. Chim. phys., 1970, 67, 2045

([21]) J.C. JUSTICE
Electrochimica Acta, 1971, 16, 701

([22]) E.M. HANNA, A.D. PETHYBRIDGE, J.E. PRUE
Electrochimica Acta, 1971, 16, 677

([23]) J.T. DENISON, J.B. RAMSEY
J. amer. chem. Soc., 1959, 77, 2615

([24]) W.R. GILKERSON
J. chem. Phys., 1956, 25, 1199

([25]) R.M. FUOSS
J. Chim. phys., 1969, 66, 1191

([26]) P.C. CARMAN
J. phys. Chem., 1970, 74, 1653

([27]) R.M. FUOSS
J. phys. Chem., 1974, 78, 1383

([28]) H.L. FRIEDMAN
"Ionic solution Theory" Interscience Pub., New-York

([29]) H.L. FRIEDMAN
"Chemical Physics of ionic solutions" John Wiley Sons Inc. 1966

([30]) H.L. FRIEDMAN
J. chem. Phys., 1965, 42, (2), 459

([31]) H.L. FRIDEMAN
J. chem. Phys., 1965, 42, (2), 450

([32]) D. KREMP, H. ULBRICHT, G. KELBG
Z. phys. Chem., 1969, 240, 65

([33]) D. KREMP, H. ULBRICHT, G. KELBG
Z. phys. Chem., 1969, 240, 80

([34]) H. ULBRICHT, H. FALKENHAGEN
Z. phys. Chem., 1970, 243, 305

([35]) H. ULBRICHT, H. FALKENHAGEN
Z. phys. Chem., 1970, 243, 313

([36]) H. ULBRICHT
Z. phys. Chem., 1970, 243, 255

([37]) H. ULBRICHT, W. EBELING
Z. phys. Chem., 1970, 243, 129

([38]) W.D. KRAEFT, R. SÄNDIG
Z. phys. Chem. (Leipzig), 1971, 247 (5/6), 343

([39]) W.D. KRAEFT, R. SÄNDIG
J. Chim. phys., 1970, 67, 1265

([40]) W. EBELING, H. KRIENKE
Z. phys. Chem. (Leipzig), 1971, 248 (5/6), 274

([41]) W.D. KRAEFT, H. ULBRICHT, G. KELBG
Z. Naturf., 1968, 23 a, 1591

([42]) W.D. KRAEFT
Z. phys. Chem., 1968, 237, 289

([43]) W.D. KRAEFT, W. EBELING
Z. phys. Chem., 1969, 240, 141

([44]) E. PITTS
Proc. Roy. Soc. A, 1953, 217, 43

([45]) E. PITTS, B.E. TABOR, J. DALY
Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 693

([46]) E. PITTS, B.E. TABOR, J. DALY
Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 849

([47]) R. FERNANDEZ-PRINI
Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 3311

([48]) R. FERNANDEZ-PRINI
Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 2146

([49]) M. SPIRO, D. SIDEBOTTOM
J.C.S. Faraday I, 1973, 69, 1282

([50]) T.J. MURPHY, E.G.D. COHEN
J. chem. Phys., 1970, 53, 2173

([51]) A.E. STEARN
J. amer. chem. Soc., 1922, 44, 670

([52]) C.E. RUBY, J. KAWAI
J. amer. chem. Soc., 1926, 48, 1119

([53]) D.A. MAC INNES, I.A. COWPERTHWAITE, T. SHEDLOVSKY
J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 2671

([54]) A.K. SMITH, R.A. GORTNER
J. phys. Chem., 1933, 37, 79

([55]) P. VAN RYSSELBERGHE, L. NUTTING
J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 1435

([56]) P. VAN RYSSELBERGHE, L. NUTTING
J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 333

([57]) P. VAN RYSSELBERGHE, G. LEE
J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 2776

([58]) R.W. BREMMER, T.G. THOMPSON, C.L. UTTERBACK
J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 1219

([59]) R.E. HAMM, T.G. THOMPSON
J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 1418

([60]) G.S. KELL, A.R. GORDON
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 3207

([61]) S. KANEKO
J. chem. Soc. Japan, 1936, 57, 1320

([62]) S. KANEKO
J. chem. Soc. Japan, 1937, 58, 608

([63]) S. KANEKO
J. chem. Soc. Japan, 1937, 58, 675

([64]) L. ONSAGER, R.M. FUOSS
J. phys. Chem., 1932, 36, 2689

([65]) K.A. KRIEGER, KILPATRICK
J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 1878

([66]) S. NAGAURA
Denki Kagaku, 1956, 24, 466

([67]) S. NAGAURA
Denki Kagaku, 1956, 24, 404

([68]) L. ONSAGER, S.K. KIM
J. phys. Chem., 1957, 61, 215

([69]) H.L. FRIEDMAN
J. chem. Phys., 1965, 42, 462

([70]) M.S. CHEN
Thèse, Yale University, 1969

([71]) P.H. DIKE
Rev. Sci. Instrum., 1931, 2, 379

([72]) G. JONES, R.C. JOSEPHS
J. amer. chem. Soc., 1928, 50, 1049

([73]) G. JONES, G.B. BOLLINGER
J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 2407

(74) T. SHEDLOVSKY
J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 1793

(75) V.K. LAMER, F.C. NACHOD
J. chem. Phys., 1941, 9, 265

(76) G. JONES, S.C. CHRISTIAN
J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 272

(77) G. JONES, D.M. BOLLINGER
J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 280

(78) G. JONES, G.B. BOLLINGER
J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 411

(79) G. JONES, M.J. PRENDERGAST
J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 731

(80) G. JONES, B.C. BRADSHAW
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 1780

(81) J.E. LIND Jr, J.J. ZWOLENIK, R.M. FUOSS
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1557

(82) W.J. HAMER
N.B.S. Report, Electrochemical data, 1966 (Part I) january 5,

(83) R.M. FUOSS, F. ACCASCINA
"Electrolyte conductance"
Interscience Pub., New-York, 1959

(84) A. EINSTEIN
Ann. Phys., 1906, 19, 289

(85) A. EINSTEIN
Ann. Phys., 1911, 34, 591

(86) A. FICK
Pogg. Ann., 1855, 94, 59

(87) H. PARGENEAU, G.M. MURPHY
"The mathematics of Physics and Chemistry"
D. Van Nostrand Company Inc., Princeton, New Jersey, p. 96

(88) F. OBERHETTINGER, L. BADII
"Tables of Laplace Transforms"
Springer-Verlag, Berlin Heildeberg, New-York

(89) G.G. STOKES
Trans. Camb. Phil. Soc., 1845, 8, 287

(90) C.W. OSEEN
"Hydrodynamik",
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1927

(91) R.J. KUBO
J. phys. Soc. Japan, 1957, 12, 570

(92) J.C. JUSTICE
Communication personnelle

(93) R.M. FUOSS, YUIG-CHECH CHIU
J. phys. Chem., 1968, 72 (12), 4123

(94) M.C. JUSTICE
Thèse, Paris, 1974

(95) R.M. FUOSS
J. phys.Chem., 1975, 79 (5), 525

(96) J. QUINT, A. VIALLARD
J. Chim. phys., 1972, 69, 1095
J. Chim. phys., 1972, 69, 1100
J. Chim. phys., 1975, 72, 335

(97) J. QUINT
Thèse de 3ème cycle, Clermont-Ferrand, 1969